

#3

## IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Tomoki NAGAI et al.

ART UNIT: 1753

SERIAL NO: 10/087,735

EXAMINER: Unassigned

FILED: March 5, 2002

FOR: NOVEL CARBAZOLE DERIVATIVE AND CHEMICALLY AMPLIFIED RADIATION-SENSITIVE  
RESIN COMPOSITION

## REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number [US App No], filed [US App Dt], is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY

JAPAN

APPLICATION NUMBER

2001-061922

MONTH/DAY/YEAR

MARCH 6, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and  
(B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully submitted,

PIPER RUDNICK LLP

  
Steven B. Kelber

Registration No.: 30,073

1200 Nineteenth Street, N.W.  
Washington, D.C. 20036-2412  
Telephone No. (202) 861-3900  
Facsimile No. (202) 223-2085

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 3月 6日

出願番号

Application Number:

特願2001-061922

[ST.10/C]:

[JP2001-061922]

出願人

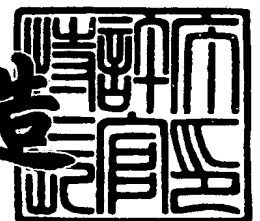
Applicant(s):

ジェイエスアール株式会社

2002年 3月12日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3015923

【書類名】 特許願  
【整理番号】 SRRR9250  
【提出日】 平成13年 3月 6日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C07D209/82  
G03F 7/004

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号  
ジェイエスアール株式会社内  
【氏名】 永井 智樹

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号  
ジェイエスアール株式会社内  
【氏名】 沼田 淳

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号  
ジェイエスアール株式会社内  
【氏名】 楠本 士郎

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号  
ジェイエスアール株式会社内  
【氏名】 小林 英一

【特許出願人】  
【識別番号】 000004178  
【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社  
【代表者】 松本 栄一

【代理人】  
【識別番号】 100100985  
【弁理士】

【氏名又は名称】 福沢 俊明

【電話番号】 03-5570-2185

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 044428

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9116687

【プルーフの要否】 要

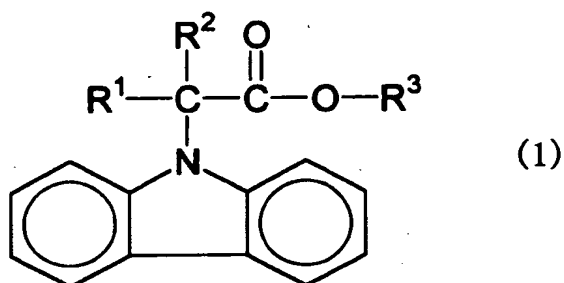
【書類名】 明細書

【発明の名称】 新規カルバゾール誘導体および化学増幅型感放射線性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) で表されるカルバゾール誘導体。

【化 1】



〔一般式 (1) において、 $R^1$  および  $R^2$  は相互に独立に水素原子または 1 価の有機基を示すか、あるいは  $R^1$  と  $R^2$  が相互に連結してそれらが結合している式中の炭素原子と共に、3～8 員環の炭素環構造または 3～8 員環の複素環構造を有する 2 価の有機基を形成しており、 $R^3$  は水素原子または 1 価の有機基を示す。〕

【請求項 2】 請求項 1 に記載のカルバゾール誘導体を含有することを特徴とする化学増幅型感放射線性樹脂組成物。

【請求項 3】 (A) 請求項 1 に記載のカルバゾール誘導体、(B) 酸解離性基を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂、および (C) 感放射線性酸発生剤を含有する請求項 2 に記載の化学増幅型感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規カルバゾール誘導体、および該誘導体を含有する、KrF エキシマレーザー、ArF エキシマレーザーあるいは  $F_2$  エキシマレーザーに代表される遠紫外線、シンクロトロン放射線等の X 線、電子線等の荷電粒子線の如き各

種の放射線を使用する微細加工に有用な化学増幅型レジストとして好適に使用することができる化学増幅性感放射線性樹脂組成物に関する。

## 【 0 0 0 2 】

## 【従来の技術】

集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近では  $0.20\text{ }\mu\text{m}$  以下のレベルでの微細加工が可能なリソグラフィ技術が必要とされている。

しかし、従来のリソグラフィプロセスでは、放射線として一般に  $i$  線等の近紫外線が用いられているが、この近紫外線では、サブクォーターミクロンレベルでの微細加工が極めて困難であると言われている。

そこで、 $0.20\text{ }\mu\text{m}$  以下のレベルにおける微細加工を可能とするために、より短波長の放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトルやエキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、電子線等を挙げることができるが、これらのうち、特に KrF エキシマレーザー（波長  $248\text{ nm}$ ）、ArF エキシマレーザー（波長  $193\text{ nm}$ ）あるいは  $\text{F}_2$  エキシマレーザー（波長  $157\text{ nm}$ ）が注目されている。

前記短波長の放射線に適したレジストとして、酸解離性官能基を有する成分と放射線の照射（以下、「露光」という。）により酸を発生する感放射線性酸発生剤との間の化学増幅効果を利用したレジスト（以下、「化学増幅型レジスト」という。）が数多く提案されている。

化学増幅型レジストとしては、例えば、特公平 2-27660 号公報に、カルボン酸の  $t$ -ブチルエステル基またはフェノールの  $t$ -ブチルカーボナート基を有する重合体と感放射線性酸発生剤とを含有する組成物が提案されている。この組成物は、露光により発生した酸の作用により、重合体中に存在する  $t$ -ブチルエステル基あるいは  $t$ -ブチルカーボナート基が解離して、該重合体がカルボキシル基やフェノール性水酸基からなる酸性官能基を形成し、その結果、レジスト被膜の露光領域がアルカリ現像液に易溶性となる現象を利用したものである。

## 【 0 0 0 3 】

また、近年における化学増幅型レジストには、限界解像度、プロセスマージン

に加えて、フォトリソグラフィープロセスにおける生産性を決定する因子となりうる放射線に対する感度の高さが求められている。

化学増幅型レジストの感度を高める方策の一つとして、構成成分である塩基性物質の量を減らす方法があるが、この方法では結果的に感放射線性酸発生剤から生じる酸の量が少なくなつて、パターン表面の“がたつき”が大きくなり、また露光から露光後の加熱処理までの引き置き時間の変動に対する線幅の安定性（P E D 安定性）等の環境耐性が低下するという問題がある。これに対して、感放射線性酸発生剤の量を増やす方法も考えられるが、この方法ではレジスト被膜の放射線透過率が下がるため、パターン形状が、好ましい矩形ではなく台形になる欠点がある。

また、添加剤による高感度化の試みとして、特開 2 0 0 0 - 3 4 2 7 2 号公報に、環状 1, 2 - ジオールモノスルホン酸エステル系化合物を酸増殖剤として用いる方法が提案されているが、この方法では感放射線性酸発生剤が何らかの原因で分解した際に、添加された酸増殖剤の作用により酸が急激に発生するため、感放射線性樹脂組成物の保存安定性が損なわれる欠点がある。

一方、感放射線性酸発生剤として使用されるスクシンイミドエステルに対して、カルバゾール系化合物が増感効果を示すという報告が、J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 8736 になされているが、この種の化合物は一般に、毒性が高く、また昇華性もあるため、レジストパターンの形成時に飛散して、露光装置を汚染し、また人体に悪影響を与えるおそれがある。

そこで、解像度、パターン形状等のフォトリソレジストとしての基本性能を損なうことなく高感度化でき、また環境耐性や保存安定性にも優れた化学増幅型感放射線性樹脂組成物をもたらさう、非昇華性のレジスト用添加剤の開発が求められている。

#### 【 0 0 0 4 】

##### 【 発明が解決しようとする課題 】

本発明の課題は、活性放射線、例えば K r F エキシマレーザー、A r F エキシマレーザーあるいは F<sub>2</sub> エキシマレーザーに代表される遠紫外線に感応する化学増幅型レジストに対する増感成分として極めて有用な新規カルバゾール誘導体、

および該カルバゾール誘導体を含育し、解像度、パターン形状、露光から露光後の加熱処理までの引き置き時間の変動に対する安定性等のレジストとしての基本性能を損なうことなく、特に高感度であり、また環境耐性および組成物としての保存安定性にも優れた化学増幅型レジストとして好適に使用することができる感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0005】

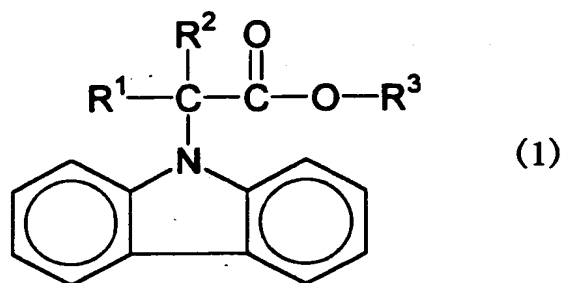
【課題を解決するための手段】

本発明は、第一に、

下記一般式（1）で表されるカルバゾール誘導体

【0006】

【化2】



【0007】

〔一般式（1）において、 $R^1$  および  $R^2$  は相互に独立に水素原子または1価の有機基を示すか、あるいは  $R^1$  と  $R^2$  が相互に連結してそれらが結合している式中の炭素原子と共に、3～8員環の炭素環構造または3～8員環の複素環構造を有する2価の有機基を形成しており、 $R^3$  は水素原子または1価の有機基を示す。〕

からなる。

【0008】

本発明は、第二に、

前記一般式（1）で表されるカルバゾール誘導体を含育することを特徴とする化学増幅性感放射線性樹脂組成物  
からなる。



## 【0009】

以下、本発明を詳細に説明する。

カルバゾール誘導体 (1)

本発明における前記一般式 (1) で表されるカルバゾール誘導体 (以下、「カルバゾール誘導体 (1)」という。) は、クロモファー (吸光部位ないし発色団) であるカルバゾール骨格をもち、オニウム塩系、スルホンイミド系、ジスルホニルジアゾメタン系等の感放射線性酸発生剤に対して増感効果を示すが、そのカルボン酸エステル部が  $SP^3$  軌道を有する炭素原子を介して結合しているため平面構造をとらず、昇華性のない化合物である。

## 【0010】

カルバゾール誘導体 (1) において、 $R^1$  および  $R^2$  の 1 価の有機基としては、例えば、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基、酸素原子含有有機基、窒素原子含有有機基等を挙げることができる。

前記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 $t$ -ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

また、前記芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、 $o$ -トリル基、 $m$ -トリル基、 $p$ -トリル基、2, 4-キシリル基、2, 6-キシリル基、3, 5-キシリル基、メシチル基、 $o$ -クメニル基、 $m$ -クメニル基、 $p$ -クメニル基、ベンジル基、フェネチル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等をあげることができる。

## 【0011】

前記酸素原子含有有機基としては、例えば、  
カルボキシル基；

ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシシクロペンチル基、4-ヒドロキシ

シクロヘキシル基等の炭素数 1～8 の直鎖状、分岐状もしくは環状のヒドロキシアシル基；

メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等の炭素数 1～8 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシ基；

メトキシメチル基、エトキシメチル基、n-プロポキシメチル基、i-プロポキシメチル基、n-ブトキシメチル基、t-ブトキシメチル基、シクロペンチルオキシメチル基、シクロヘキシルオキシメチル基等の炭素数 2～10 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシアルキル基；

#### 【0012】

1-メトキシエトキシ基、1-エトキシエトキシ基、1-n-プロポキシエトキシ基、1-n-ブトキシエトキシ基、1-シクロペンチルオキシエトキシ基、1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、1-メトキシプロポキシ基、1-エトキシプロポキシ基、1-シクロペンチルオキシエトキシ基、1-シクロヘキシルオキシエトキシ基等の炭素数 2～10 の直鎖状、分岐状もしくは環状の 1-アルコキシアルコキシ基；

メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、n-プロポキシカルボニルオキシ基、i-プロポキシカルボニルオキシ基、n-ブトキシカルボニルオキシ基、t-ブトキシカルボニルオキシ基、シクロペンチルオキシカルボニルオキシ基、シクロヘキシルオキシカルボニルオキシ基等の炭素数 2～9 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシカルボニルオキシ基；

#### 【0013】

(1-メトキシエトキシ)メチル基、(1-エトキシエトキシ)メチル基、(1-n-プロポキシエトキシ)メチル基、(1-n-ブトキシエトキシ)メチル基、(1-シクロペンチルオキシエトキシ)メチル基、(1-シクロヘキシルオキシエトキシ)メチル基、(1-メトキシプロポキシ)メチル基、(1-エトキシプロポキシ)メチル基等の炭素数 3～11 の直鎖状、分岐状もしくは環状の (1-アルコキシアルコキシ)アルキル基；

メトキシカルボニルオキシメチル基、エトキシカルボニルオキシメチル基、*n*-プロポキシカルボニルオキシメチル基、*i*-プロポキシカルボニルオキシメチル基、*n*-ブトキシカルボニルオキシメチル基、*t*-ブトキシカルボニルオキシメチル基、シクロペンチルオキシカルボニルオキシメチル基、シクロヘキシルオキシカルボニルオキシメチル基等の炭素数3～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシカルボニルオキシアルキル基や、

テトラヒドロフラニルオキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基、テトラヒドロフラニルオキシメチル基、テトラヒドロピラニルオキシメチル基等を挙げることができる。

## 【0014】

前記窒素原子含有有機基としては、例えば、シアノ基；シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、1-シアノプロピル基、2-シアノプロピル基、3-シアノプロピル基、1-シアノブチル基、2-シアノブチル基、3-シアノブチル基、4-シアノブチル基、3-シアノシクロペンチル基、4-シアノシクロヘキシル基等の炭素数2～9の直鎖状、分岐状もしくは環状のシアノアルキル基等を挙げることができる。

## 【0015】

また、 $R^1$  と  $R^2$  が相互に連結してそれらが結合している式中の炭素原子と共に形成した3～8員環の炭素環構造を有する2価の有機基としては、例えば、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、シクロオクタン等に由来する基を挙げることができる。

また、 $R^1$  と  $R^2$  が相互に連結してそれらが結合している式中の炭素原子と共に形成した3～8員環の複素環構造を有する2価の有機基としては、例えば、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,4-ジオキサン、テトラヒドロチオフラン、テトラヒドロチオピラン等に由来する基を挙げることができる。

## 【0016】

カルバゾール誘導体(1)における $R^1$  および  $R^2$  としては、水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基、フェニル基、ベンジル基や

、 $R^1$  と  $R^2$  が相互に連結してそれらが結合している式中の炭素原子と共に形成した脂肪族炭素環を有する 2 価の有機基として、シクロヘキサンに由来する基等が好ましい。

## 【0017】

次に、 $R^3$  の 1 価の有機基としては、例えば、炭素数 1～12 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素数 6～20 の芳香族炭化水素基、酸素原子含有有機基、窒素原子含有有機基や、酸解離性有機基等を挙げることができる。

## 【0018】

$R^3$  の炭素数 1～12 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素数 6～20 の芳香族炭化水素基、酸素原子含有有機基および窒素原子含有有機基としては、例えば、 $R^1$  および  $R^2$  について例示したそれぞれ対応する基を挙げることができる。これらの基のうち、i-プロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基、環状のアルキル基、ベンジル基、環状のヒドロキシアルキル基、アルコキシメチル基、(1-アルコキシアルコキシ)メチル基、アルコキシカルボニルオキシメチル基、テトラヒドロフラニルオキシメチル基、テトラヒドロピラニルオキシメチル基および環状のシアノアルキル基は、酸解離性有機基に含まれる。

## 【0019】

また、 $R^3$  の他の酸解離性有機基としては、例えば、置換メチル基、1-置換エチル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等を挙げることができる。

前記置換メチル基としては、例えば、メチルチオメチル基、エチルチオメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、ブロモフェナシル基、メトキシフェナシル基、メチルチオフェナシル基、 $\alpha$ -メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、ブロモベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、メチルチオベンジル基、エトキシベンジル基、エチルチオベンジル基、ピペロニル基等を挙げることができる。

## 【0020】

前記 1-置換エチル基としては、例えば、1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1, 1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1, 1-ジエトキシエチル基、1-エトキシプロピル基、1-プロポキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1, 1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルエチル基、1-フェニルエチル基、1, 1-ジフェニルエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1-n-プロポキシカルボニルエチル基、1-イソプロポキシカルボニルエチル基、1-n-ブトキシカルボニルエチル基、1-t-ブトキシカルボニルエチル基等を挙げることができる。

前記 1-分岐アルキル基としては、例えば、1, 1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、1, 1-ジメチルブチル基等を挙げることができる。

## 【0021】

前記シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、i-プロピルジメチルシリル基、メチルジ-i-プロピルシリル基、トリー-i-プロピルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、メチルジ-t-ブチルシリル基、トリー-t-ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等のトリカルビルシリル基を挙げることができる。

前記ゲルミル基としては、例えば、トリメチルゲルミル基、エチルジメチルゲルミル基、メチルジエチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、イソプロピルジメチルゲルミル基、メチルジ-i-プロピルゲルミル基、トリー-i-プロピルゲルミル基、t-ブチルジメチルゲルミル基、メチルジ-t-ブチルゲルミル基、トリー-t-ブチルゲルミル基、フェニルジメチルゲルミル基、メチルジフェニルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等のトリカルビルゲルミル基を挙げることができる。

## 【0022】

前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基等

を挙げることができる。

前記アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、p-トルエンシルホニル基、メシル基等を挙げることができる。

#### 【0023】

さらに、前記環式酸解離性基としては、例えば、シクロプロピル基、3-メチルシクロペンチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、4-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、3-ブロモテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基、3-テトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド基等を挙げることができる。

#### 【0024】

$R^3$  の酸解離性有機基としては、i-プロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、t-ブトキシカルボニルメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、トリメチルシリル基、t-ブトキシカルボニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基等が好ましい。

#### 【0025】

カルバゾール誘導体(1)における $R^3$ としては、水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、フェニル基や、

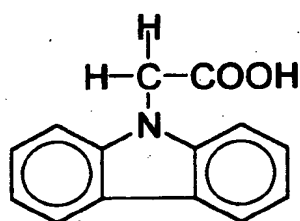
酸解離性有機基として、i-プロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、t-ブトキシカルボニルメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、トリメチルシリル基、t-ブトキシカルボニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基等が好ましく、特に、i-プロピル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基等が好ましい。

【0026】

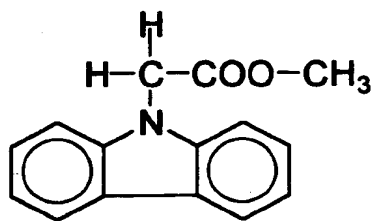
カルバゾール誘導体(1)の好ましい具体例としては、下記式(1-1)～式(1-78)で表される化合物等を挙げることができる。

【0027】

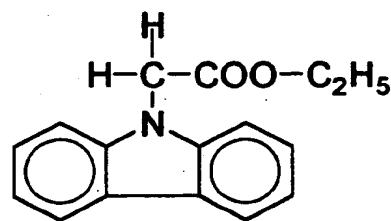
【化3】



(1-1)



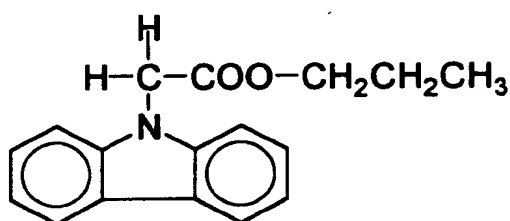
(1-2)



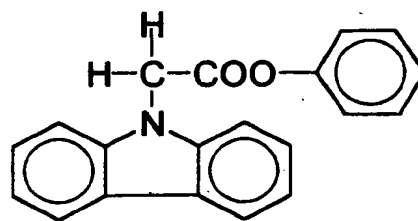
(1-3)

【0028】

【化4】



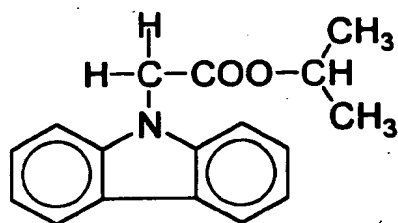
(1-4)



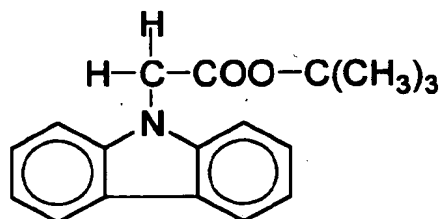
(1-5)

【0029】

【化 5】



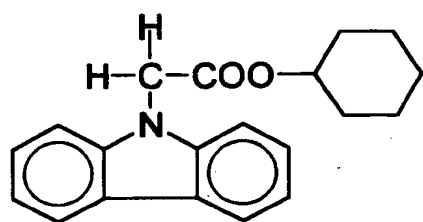
(1-6)



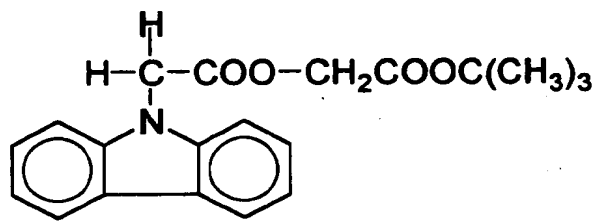
(1-7)

【 0 0 3 0 】

【化 6】



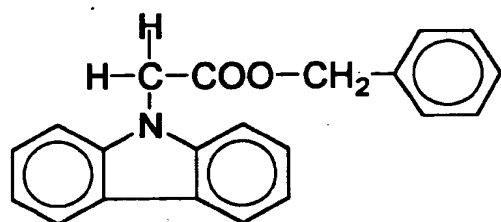
(1-8)



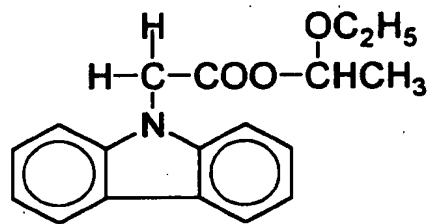
(1-9)

【 0 0 3 1 】

【化 7】



(1-10)

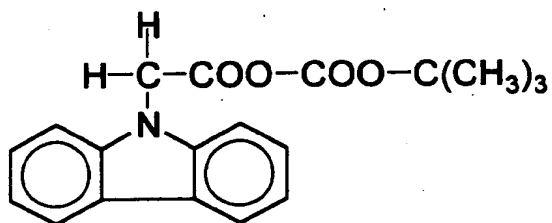


(1-11)

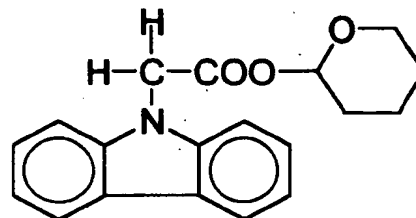
【 0 0 3 2 】



【化 8】



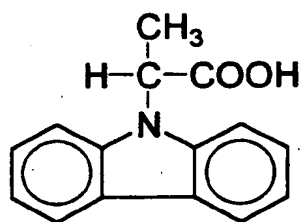
(1-12)



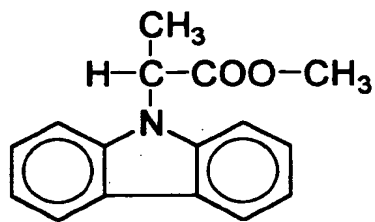
(1-13)

【0033】

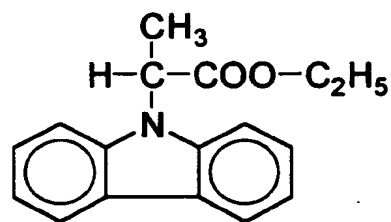
【化 9】



(1-14)



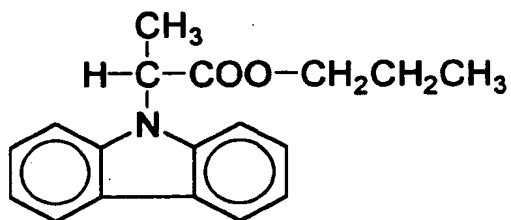
(1-15)



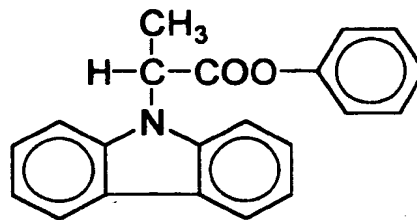
(1-16)

【0034】

【化 10】



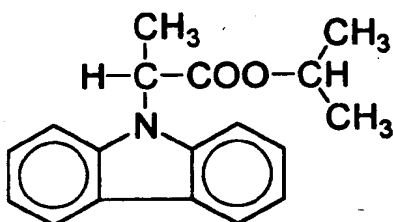
(1-17)



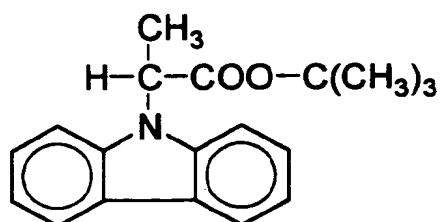
(1-18)

【0035】

【化 1 1】



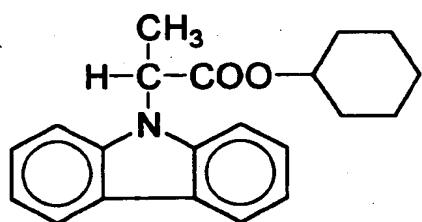
(1-19)



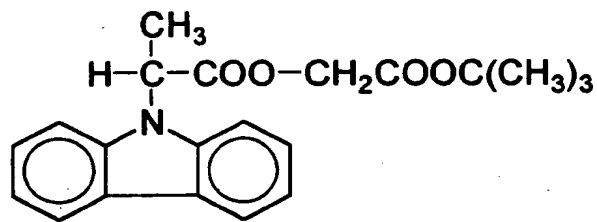
(1-20)

【0036】

【化 1 2】



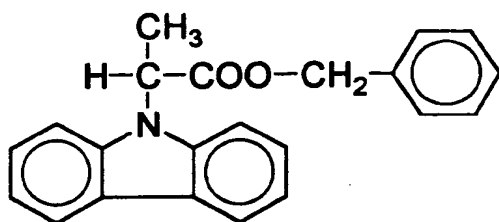
(1-21)



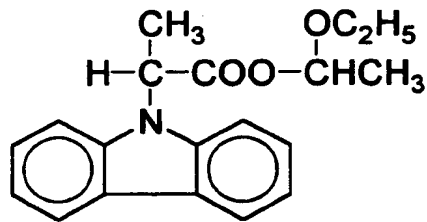
(1-22)

【0037】

【化 1 3】



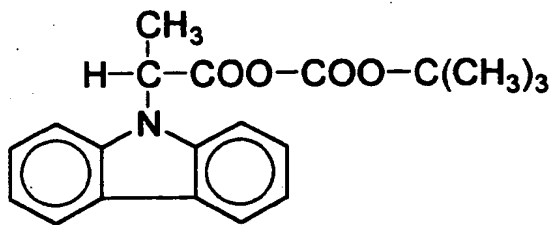
(1-23)



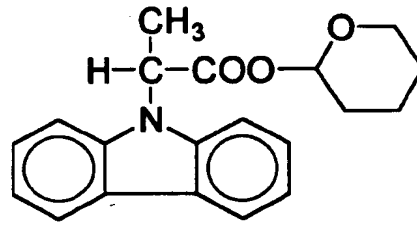
(1-24)

【0038】

【化14】



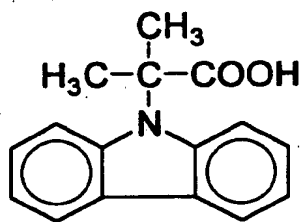
(1-25)



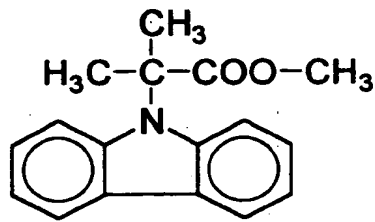
(1-26)

【0039】

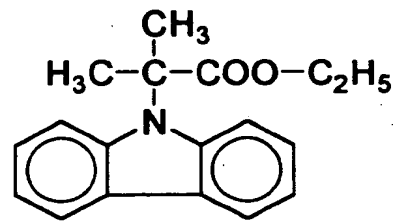
【化15】



(1-27)



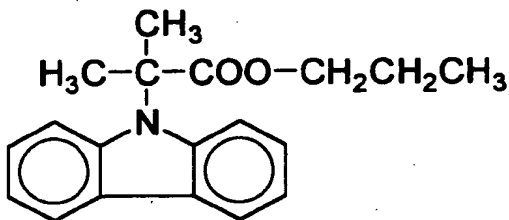
(1-28)



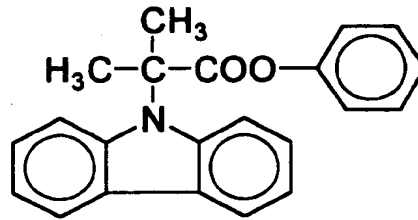
(1-29)

【0040】

【化16】



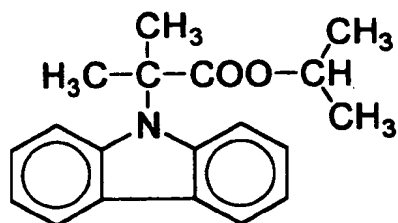
(1-30)



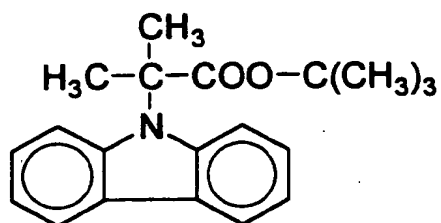
(1-31)

【0041】

【化 1 7】



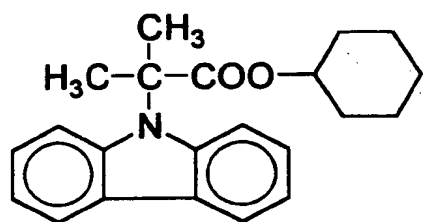
(1-32)



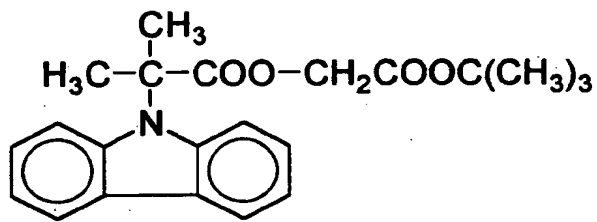
(1-33)

【0 0 4 2】

【化 1 8】



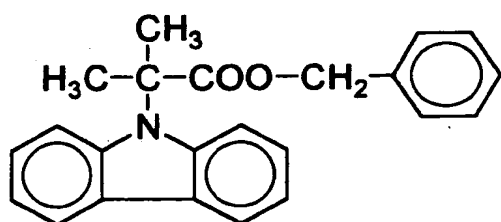
(1-34)



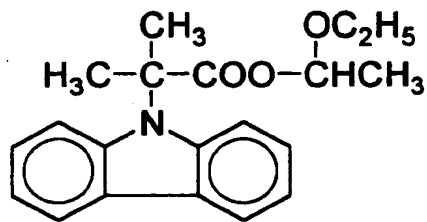
(1-35)

【0 0 4 3】

【化 1 9】



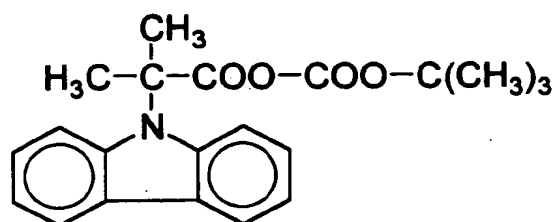
(1-36)



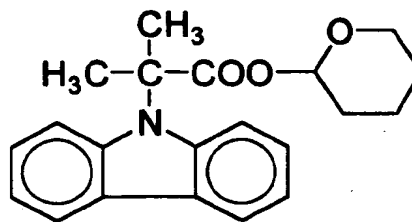
(1-37)

【0 0 4 4】

【化 2 0】



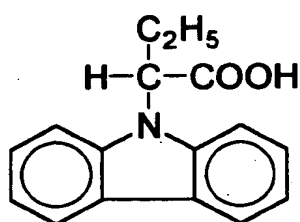
(1-38)



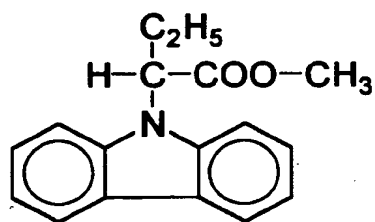
(1-39)

【0 0 4 5】

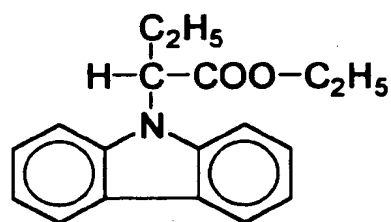
【化 2 1】



(1-40)



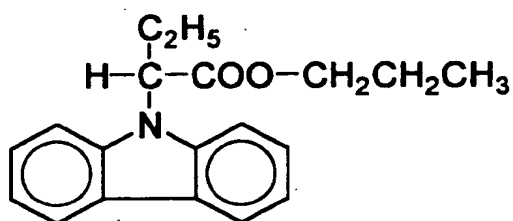
(1-41)



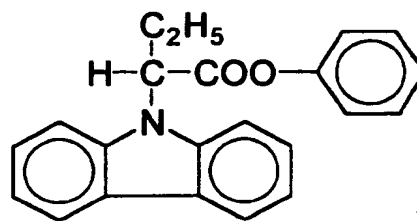
(1-42)

【0 0 4 6】

【化 2 2】



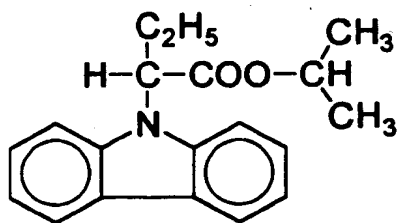
(1-43)



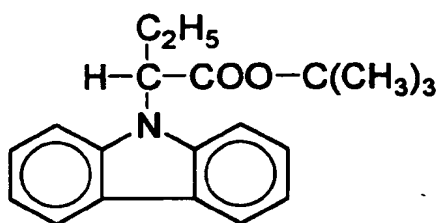
(1-44)

【0 0 4 7】

【化 23】



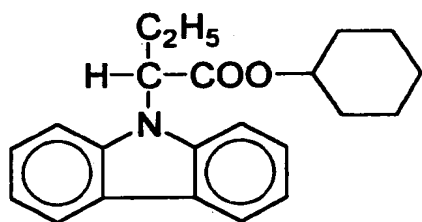
(1-45)



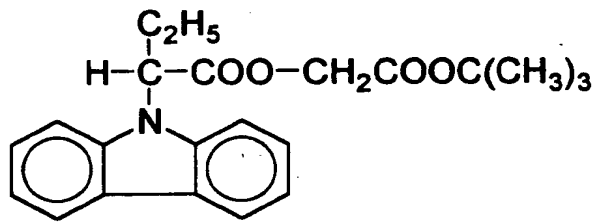
(1-46)

【0048】

【化 24】



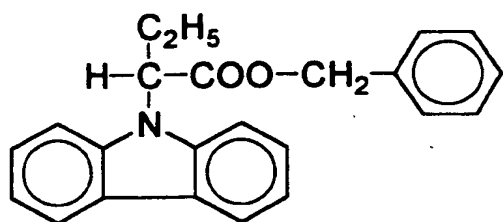
(1-47)



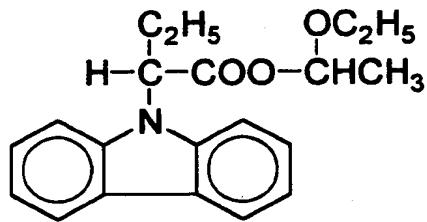
(1-48)

【0049】

【化 25】



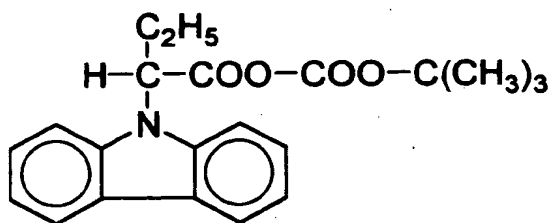
(1-49)



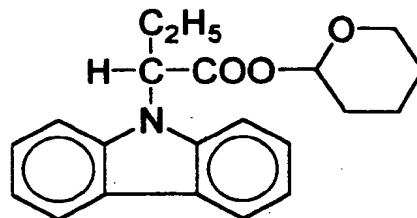
(1-50)

【0050】

【化 26】



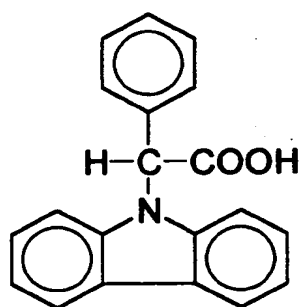
(1-51)



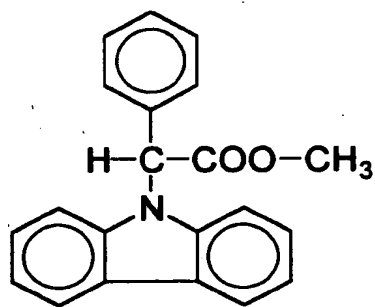
(1-52)

【0051】

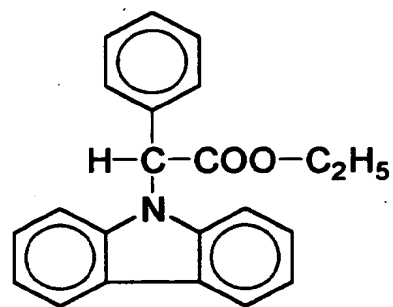
【化 27】



(1-53)



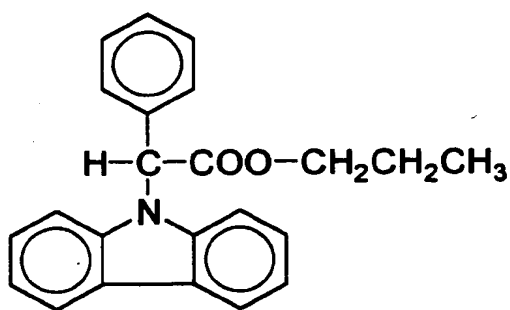
(1-54)



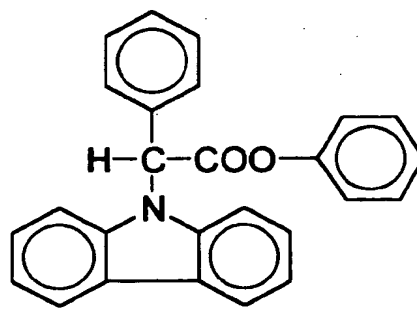
(1-55)

【0052】

【化 28】



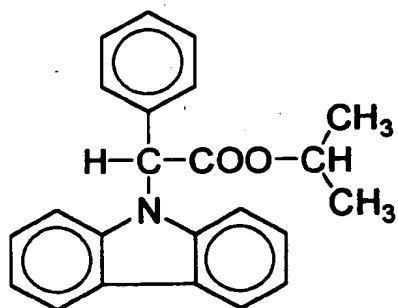
(1-56)



(1-57)

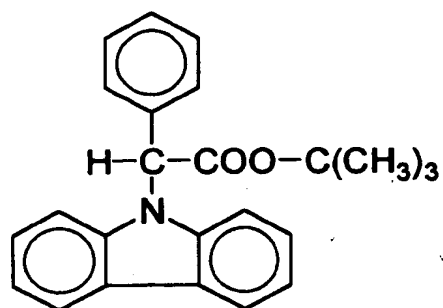
【0053】

【化 29】



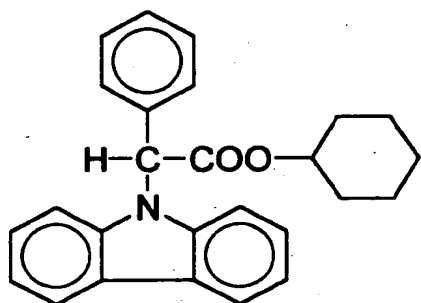
(1-58)

【0054】



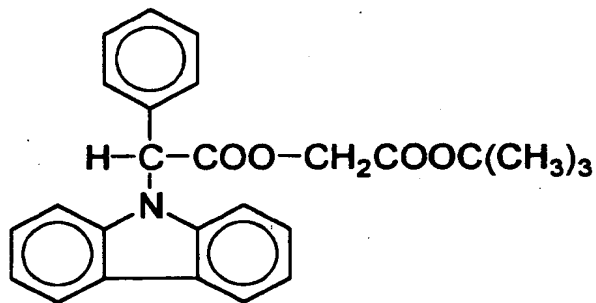
(1-59)

【化 30】



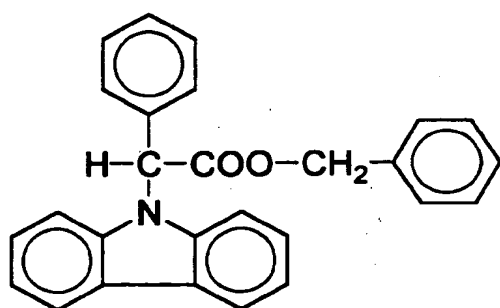
(1-60)

【0055】



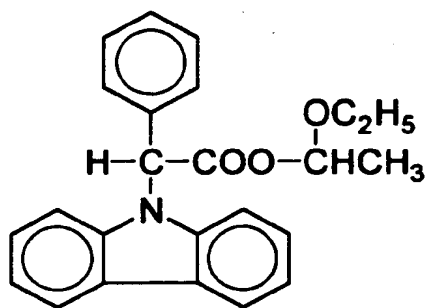
(1-61)

【化 31】



(1-62)

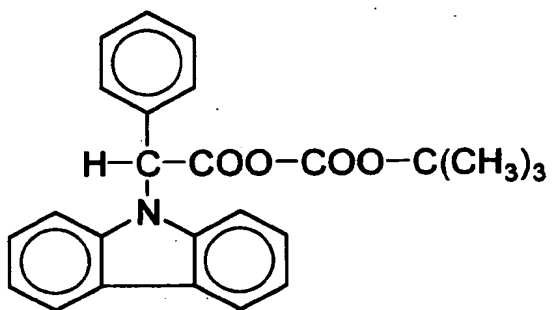
【0056】



(1-63)

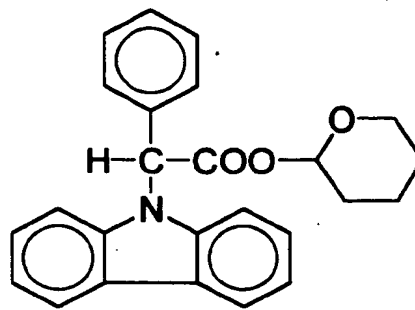


【化 3 2】



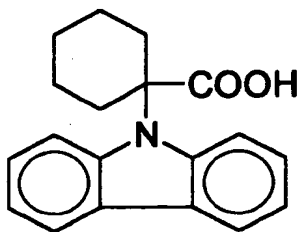
(1-64)

【0057】



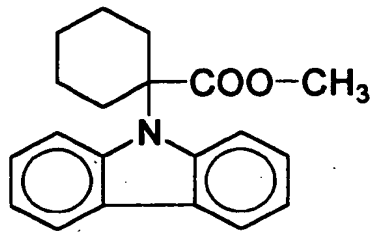
(1-65)

【化 3 3】

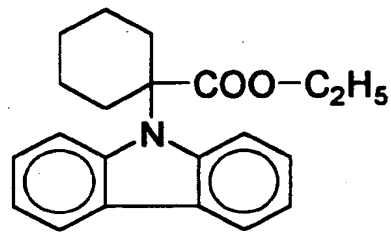


(1-66)

【0058】

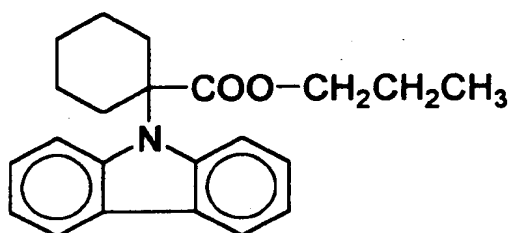


(1-67)



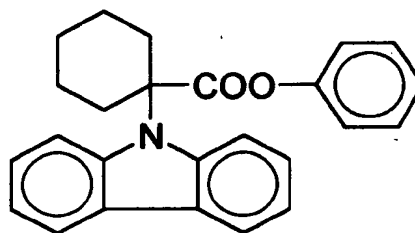
(1-68)

【化 3 4】



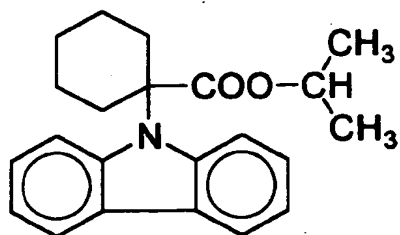
(1-69)

【0059】

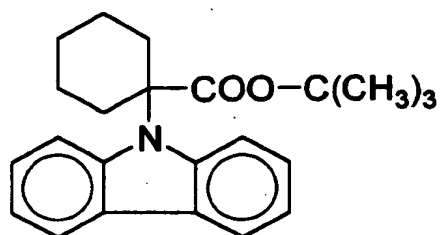


(1-70)

【化 3 5】



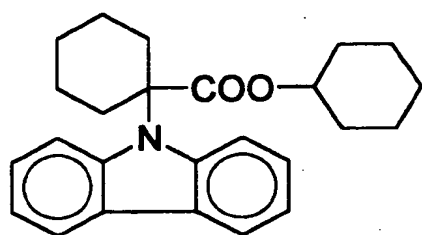
(1-71)



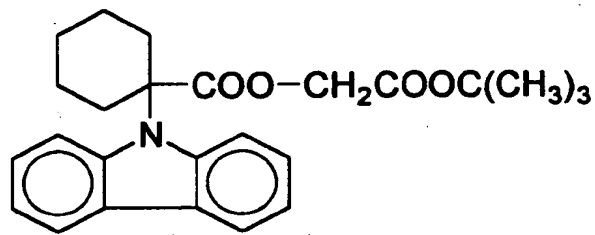
(1-72)

【0060】

【化 3 6】



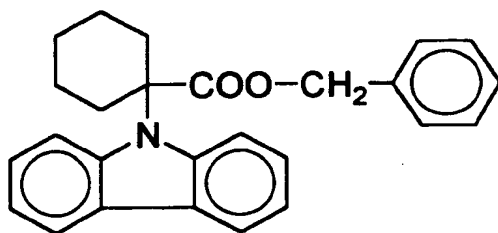
(1-73)



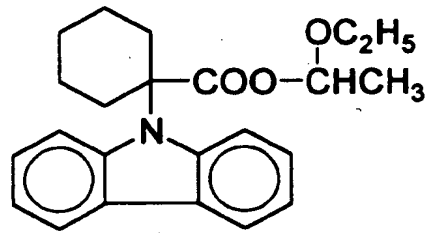
(1-74)

【0061】

【化 3 7】



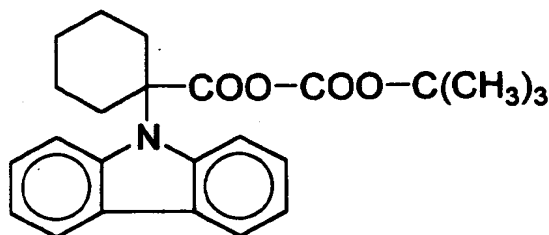
(1-75)



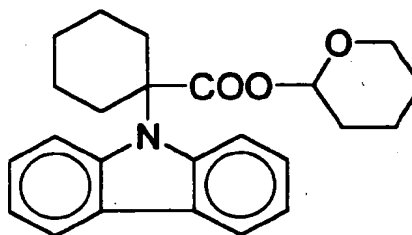
(1-76)

【0062】

## 【化 3 8】



(1-77)



(1-78)

## 【0 0 6 3】

カルバゾール誘導体(1)は、例えば、カルバゾールと、ブromo酢酸等の $\alpha$ -ブromoカルボン酸類あるいはブromo酢酸 $t$ -ブチル等の $\alpha$ -ブromoカルボン酸エステル類とを、塩基性触媒の存在下、適当な溶媒中で反応させることにより合成することができる。

前記塩基性触媒としては、例えば、ナトリウムアミド、ナトリウムヒドリド、 $n$ -ブチルリチウム、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカー-7エン等の超強塩基性触媒；メトキシカリウム、エトキシカリウム、 $t$ -ブトキシカリウム等の強塩基性触媒；トリエチルアミン、トリー $n$ -ブチルアミン等の弱塩基性触媒等を挙げることができる。

これらの塩基性触媒のうち、超強塩基性触媒および強塩基性触媒が好ましい。

前記塩基性触媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

## 【0 0 6 4】

また、前記溶媒としては、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、 $t$ -ブタノール、アセトン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、クロロホルム、塩化メチレン等を挙げることができる。

これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

カルバゾール誘導体(1)を合成する際の反応条件は、反応温度が、通常、 $-20 \sim +150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 70^{\circ}\text{C}$ であり、反応時間は、通常、1分 $\sim$ 96時間、好ましくは30分 $\sim$ 48時間である。

## 【0 0 6 5】

カルバゾール誘導体(1)は、特に、化学増幅型レジストとして使用される化

学増幅型感放射線性樹脂組成物の感度を高める添加剤成分として極めて好適に使用することができるほか、カルバゾール環構造を有する他のカルバゾール誘導体の反応中間体等としても有用である。

## 【 0 0 6 6 】

化学増幅型感放射線性樹脂組成物

本発明の化学増幅型感放射線性樹脂組成物は、カルバゾール誘導体（１）を必須成分として含有するものであり、化学増幅型レジストとして機能しうる限り、他の構成成分は特に限定されるものではないが、好ましい化学増幅型感放射線性樹脂組成物としては、例えば、

（Ａ）カルバゾール誘導体（１）、（Ｂ）酸解離性基を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂（以下、「酸解離性基含有樹脂（Ｂ）」という。）、および（Ｃ）感放射線性酸発生剤（以下、「酸発生剤（Ｃ）」という。）を含有する化学増幅型感放射線性樹脂組成物（以下、「化学増幅型感放射線性樹脂組成物〔Ｉ〕という。）」

を挙げることができる。

## 【 0 0 6 7 】

以下、化学増幅型感放射線性樹脂組成物〔Ｉ〕について説明する。

## －カルバゾール誘導体（１）－

感放射線性樹脂組成物〔Ｉ〕における（Ａ）カルバゾール誘導体（１）としては、特に、前記式（１-１）、式（１-６）、式（１-７）、式（１-８）、式（１-１０）、式（１-２０）、式（１-３４）または式（１-７３）で表される化合物等が好ましい。

## 【 0 0 6 8 】

化学増幅型感放射線性樹脂組成物〔Ｉ〕において、カルバゾール誘導体（１）は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

化学増幅型感放射線性樹脂組成物〔Ｉ〕におけるカルバゾール誘導体（１）の使用量は、酸解離性基含有樹脂（Ｂ）１００重量部当り、好ましくは０．１～４０重量部、さらに好ましくは０．２～２０重量部、特に好ましくは１～１０重量部である。

## 【 0 0 6 9 】

## －酸解離性基含有樹脂（Ｂ）－

酸解離性基含有樹脂（Ｂ）としては、例えばフェノール性水酸基、カルボキシル基等の１種以上の酸性官能基を有するアルカリ可溶性樹脂中の該酸性官能基の水素原子を、酸の存在下で解離することができる１種以上の酸解離性基で置換した、それ自体としてはアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂等を挙げることができる。

ここでいう「アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性」とは、酸解離性基含有樹脂（Ｂ）を含有する感放射線性樹脂組成物を用いて形成されるレジスト被膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、当該レジスト被膜の代わりに酸解離性基含有樹脂（Ｂ）のみを用いた被膜を現像した場合に、当該被膜の初期膜厚の５０％以上が現像後に残存する性質を意味する。

## 【 0 0 7 0 】

酸解離性基含有樹脂（Ｂ）における前記酸解離性基としては、例えば、置換メチル基、１－置換エチル基、１－分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等を挙げることができる。

前記置換メチル基としては、例えば、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、ブromoフェナシル基、メトキシフェナシル基、メチルチオフェナシル基、 $\alpha$ －メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、ブromoベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、メチルチオベンジル基、エトキシベンジル基、エチルチオベンジル基、ピペロニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、*n*－プロポキシカルボニルメチル基、*i*－プロポキシカルボニルメチル基、*n*－ブトキシカルボニルメチル基、*t*－ブトキシカルボニルメチル基等を挙げることができる。

## 【 0 0 7 1 】

前記１－置換エチル基としては、例えば、１－メトキシエチル基、１－メチルチオエチル基、１，１－ジメトキシエチル基、１－エトキシエチル基、１－エチ

ルチオエチル基、1, 1-ジエトキシエチル基、1-エトキシプロピル基、1-プロポキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1, 1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルエチル基、1-フェニルエチル基、1, 1-ジフェニルエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1-n-プロポキシカルボニルエチル基、1-イソプロポキシカルボニルエチル基、1-n-ブトキシカルボニルエチル基、1-t-ブトキシカルボニルエチル基等を挙げることができる。

前記1-分岐アルキル基としては、例えば、i-プロピル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、1, 1-ジメチルブチル基等を挙げることができる。

#### 【0072】

前記シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、i-プロピルジメチルシリル基、メチルジ-i-プロピルシリル基、トリ-i-プロピルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、メチルジ-t-ブチルシリル基、トリ-t-ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等のトリカルビルシリル基を挙げることができる。

前記ゲルミル基としては、例えば、トリメチルゲルミル基、エチルジメチルゲルミル基、メチルジエチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、イソプロピルジメチルゲルミル基、メチルジ-i-プロピルゲルミル基、トリ-i-プロピルゲルミル基、t-ブチルジメチルゲルミル基、メチルジ-t-ブチルゲルミル基、トリ-t-ブチルゲルミル基、フェニルジメチルゲルミル基、メチルジフェニルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等のトリカルビルゲルミル基を挙げることができる。

#### 【0073】

前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。

前記アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、p-トルエンスルホニル基、メシル基等を挙げることができる。

## 【0074】

さらに、前記環式酸解離性基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、4-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、3-ブロモテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基、3-テトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド基等を挙げることができる。

## 【0075】

これらの酸解離性基のうち、t-ブチル基、ベンジル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、トリメチルシリル基、t-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基等が好ましい。

## 【0076】

本発明における酸解離性基含有樹脂(B)としては、特に、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)、p-ヒドロキシスチレン/p-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体、p-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体、あるいはp-ヒドロ

キシスチレンおよび／または p-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレンと（メタ）アクリル酸との共重合体からなる各（共）重合体中のフェノール性水酸基の水素原子あるいはカルボキシル基の水素原子の一部あるいは全部を前記酸解離性基、特に、*t*-ブチル基、ベンジル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、トリメチルシリル基、*t*-ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基およびテトラヒドロチオフラニル基の群から選ばれる少なくとも1種の基で置換した樹脂等が好ましい。

## 【0077】

酸解離性基含有樹脂（B）における酸解離性基の導入率（酸解離性基含有樹脂（B）中の保護されていない酸性官能基と酸解離性基との合計数に対する酸解離性基の数の割合）は、酸解離性基や該基が導入されるアルカリ可溶性樹脂の種類により一概には規定できないが、好ましくは10～100%、さらに好ましくは15～100%である。

## 【0078】

酸解離性基含有樹脂（B）のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定したポリスチレン換算重量分子量（以下、「 $M_w$ 」という。）は、好ましくは1,000～150,000、さらに好ましくは3,000～100,000である。

また、酸解離性基含有樹脂（B）の $M_w$ とゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定したポリスチレン換算数分子量（以下、「 $M_n$ 」という。）との比（ $M_w/M_n$ ）は、通常、1～10、好ましくは1～5である。

## 【0079】

酸解離性基含有樹脂（B）は、例えば、予め製造したアルカリ可溶性樹脂に1種以上の酸解離性基を導入することによって製造することができ、また酸解離性基を有する1種以上の単量体の（共）重合、酸解離性基を有する1種以上の重縮合成分の（共）重縮合等によって製造することができる。

化学増幅型感放射性樹脂組成物〔I〕において、酸解離性基含有樹脂（B）は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、またポリ（p-ヒドロ



キシスチレン) やノボラック樹脂等のアルカリ可溶性樹脂の1種以上と組み合わせ使用することもできる。

【0080】

－酸発生剤(C)－

本発明における酸発生剤(C)は、露光により酸を発生する成分である。

このような酸発生剤(C)としては、①オニウム塩化合物、②スルホン化合物、③スルホン酸エステル化合物、④スルホンイミド化合物、⑤ジスルホニルジアゾメタン化合物、⑥ジスルホニルメタン化合物、⑦オキシムスルホネート化合物、⑧ヒドラジンスルホネート化合物等を挙げることができる。

【0081】

以下に、これらの酸発生剤(C)の例を示す。

①オニウム塩化合物：

オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩(チオフェニウム塩を含む。)、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。

オニウム塩化合物の具体例としては、

ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムピレンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム*n*-ドデシルベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム*p*-トルエンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム*n*-オクタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロー $n$ -オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウム $n$ -ドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム $p$ -ートルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム10-カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウム $n$ -オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

## 【0082】

ジ( $p$ -ートルイル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジ( $p$ -ートルイル)ヨードニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、ジ( $p$ -ートルイル)ヨードニウムパーフルオロー $n$ -オクタンスルホネート、ジ( $p$ -ートルイル)ヨードニウムピレンスルホネート、ジ( $p$ -ートルイル)ヨードニウム $n$ -ドデシルベンゼンスルホネート、ジ( $p$ -ートルイル)ヨードニウム $p$ -ートルエンスルホネート、ジ( $p$ -ートルイル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ジ( $p$ -ートルイル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ジ( $p$ -ートルイル)ヨードニウム $n$ -オクタンスルホネート、ジ( $p$ -ートルイル)ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ( $p$ -ートルイル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ( $p$ -ートルイル)ヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

ジ(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジ(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、ジ(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロー $n$ -オクタンスルホネート、ジ(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウムピレンスルホネート、ジ(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウム $n$ -ドデシルベンゼンスルホネート、ジ(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウム $p$ -ートルエンスルホネート、ジ(3,4-ジメチルフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート

、ジ(3, 4-ジメチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ジ(3, 4-ジメチルフェニル)ヨードニウムn-オクタンスルホネート、ジ(3, 4-ジメチルフェニル)ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ(3, 4-ジメチルフェニル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ(3, 4-ジメチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0083】

p-ニトロフェニル・フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、p-ニトロフェニル・フェニルヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、p-ニトロフェニル・フェニルヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、p-ニトロフェニル・フェニルヨードニウムピレンスルホネート、p-ニトロフェニル・フェニルヨードニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、p-ニトロフェニル・フェニルヨードニウムp-トルエンスルホネート、p-ニトロフェニル・フェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、p-ニトロフェニル・フェニルヨードニウム10-カンファースルホネート、p-ニトロフェニル・フェニルヨードニウムn-オクタンスルホネート、p-ニトロフェニル・フェニルヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、p-ニトロフェニル・フェニルヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、p-ニトロフェニル・フェニルヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

ジ(m-ニトロフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジ(m-ニトロフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジ(m-ニトロフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ジ(m-ニトロフェニル)ヨードニウムピレンスルホネート、ジ(m-ニトロフェニル)ヨードニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、ジ(m-ニトロフェニル)ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジ(m-ニトロフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ジ(m-ニトロフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ジ(m-ニトロフェニル)ヨードニウムn-オクタンスルホネート、ジ(m-ニトロフェニル)ヨードニウム2-トリフルオロメチ

ルベンゼンスルホネート、ジ（*m*-ニトロフェニル）ヨードニウム4-トリフル  
オロメチルベンゼンスルホネート、ジ（*m*-ニトロフェニル）ヨードニウムパー  
フルオロベンゼンスルホネート、

【0084】

*p*-メトキシフェニル・フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート  
、*p*-メトキシフェニル・フェニルヨードニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスル  
ホネート、*p*-メトキシフェニル・フェニルヨードニウムパーフルオロー $n$ -オ  
クタンスルホネート、*p*-メトキシフェニル・フェニルヨードニウムピレンスル  
ホネート、*p*-メトキシフェニル・フェニルヨードニウム $n$ -ドデシルベンゼン  
スルホネート、*p*-メトキシフェニル・フェニルヨードニウム*p*-トルエンスル  
ホネート、*p*-メトキシフェニル・フェニルヨードニウムベンゼンスルホネート  
、*p*-メトキシフェニル・フェニルヨードニウム10-カンファースルホネート  
、*p*-メトキシフェニル・フェニルヨードニウム $n$ -オクタンスルホネート、*p*-  
メトキシフェニル・フェニルヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンス  
ルホネート、*p*-メトキシフェニル・フェニルヨードニウム4-トリフルオロメ  
チルベンゼンスルホネート、*p*-メトキシフェニル・フェニルヨードニウムパー  
フルオロベンゼンスルホネート、

ジ（*p*-クロロフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジ（  
*p*-クロロフェニル）ヨードニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、ジ  
（*p*-クロロフェニル）ヨードニウムパーフルオロー $n$ -オクタンスルホネート  
、ジ（*p*-クロロフェニル）ヨードニウムピレンスルホネート、ジ（*p*-クロロ  
フェニル）ヨードニウム $n$ -ドデシルベンゼンスルホネート、ジ（*p*-クロロフ  
ェニル）ヨードニウム*p*-トルエンスルホネート、ジ（*p*-クロロフェニル）ヨ  
ードニウムベンゼンスルホネート、ジ（*p*-クロロフェニル）ヨードニウム10  
-カンファースルホネート、ジ（*p*-クロロフェニル）ヨードニウム $n$ -オクタ  
ンスルホネート、ジ（*p*-クロロフェニル）ヨードニウム2-トリフルオロメチ  
ルベンゼンスルホネート、ジ（*p*-クロロフェニル）ヨードニウム4-トリフル  
オロメチルベンゼンスルホネート、ジ（*p*-クロロフェニル）ヨードニウムパー  
フルオロベンゼンスルホネート、

## 【0085】

ジ（p-トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジ（p-トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウムノナフルオローn-ブタンスルホネート、ジ（p-トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウムパーフルオローn-オクタンスルホネート、ジ（p-トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウムピレンスルホネート、ジ（p-トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、ジ（p-トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジ（p-トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウムベンゼンスルホネート、ジ（p-トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウム10-カンファースルホネート、ジ（p-トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウムn-オクタンスルホネート、ジ（p-トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ（p-トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ（p-トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

ジナフチルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジナフチルヨードニウムノナフルオローn-ブタンスルホネート、ジナフチルヨードニウムパーフルオローn-オクタンスルホネート、ジナフチルヨードニウムピレンスルホネート、ジナフチルヨードニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、ジナフチルヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジナフチルヨードニウムベンゼンスルホネート、ジナフチルヨードニウム10-カンファースルホネート、ジナフチルヨードニウムn-オクタンスルホネート、ジナフチルヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジナフチルヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジナフチルヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

## 【0086】

ビフェニレンヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビフェニレンヨードニウムノナフルオローn-ブタンスルホネート、ビフェニレンヨードニウムパーフルオローn-オクタンスルホネート、ビフェニレンヨードニウムピレンスル

ホネート、ビフェニレンヨードニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、ビフェニレンヨードニウムp-トルエンスルホネート、ビフェニレンヨードニウムベンゼンスルホネート、ビフェニレンヨードニウム10-カンファースルホネート、ビフェニレンヨードニウムn-オクタンスルホネート、ビフェニレンヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビフェニレンヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビフェニレンヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

2-クロロビフェニレンヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、2-クロロビフェニレンヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、2-クロロビフェニレンヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、2-クロロビフェニレンヨードニウムピレンスルホネート、2-クロロビフェニレンヨードニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、2-クロロビフェニレンヨードニウムp-トルエンスルホネート、2-クロロビフェニレンヨードニウムベンゼンスルホネート、2-クロロビフェニレンヨードニウム10-カンファースルホネート、2-クロロビフェニレンヨードニウムn-オクタンスルホネート、2-クロロビフェニレンヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2-クロロビフェニレンヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2-クロロビフェニレンヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0087】

トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムピレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウムn-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキ

サフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、  
トリフェニルスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフルオローn-ブタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムパーフルオローn-オクタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムピレンスルホネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムn-オクタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメタンベンゼンスルホネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0088】

4-tert-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフルオローn-ブタンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウムパーフルオローn-オクタンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウムピレンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、4-tert-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウムn-オクタンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベ

ンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフルオローン-ブタンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウムパーフルオローン-オクタンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウムピレンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウムn-オクタンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0089】

トリ(p-メトキシフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリ(p-メトキシフェニル)スルホニウムノナフルオローン-ブタンスルホネート、トリ(p-メトキシフェニル)スルホニウムパーフルオローン-オクタンスルホネート、トリ(p-メトキシフェニル)スルホニウムピレンスルホネート、トリ(p-メトキシフェニル)スルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、トリ(p-メトキシフェニル)スルホニウムp-トルエンスルホネート、トリ(p-メトキシフェニル)スルホニウムベンゼンスルホネート、トリ(p-メトキシフェニル)スルホニウム10-カンファースルホネート、トリ(p-メトキシフェニル)スルホニウムn-オクタンスルホネート、トリ(p-メトキシフェニル)スルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリ(p-メトキシフェニル)スルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリ(p-メトキシフェニル)スルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネ



ート、

ジ（p-メトキシフェニル）・p-トルイルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジ（p-メトキシフェニル）・p-トルイルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジ（p-メトキシフェニル）・p-トルイルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ジ（p-メトキシフェニル）・p-トルイルスルホニウムピレンスルホネート、ジ（p-メトキシフェニル）・p-トルイルスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、ジ（p-メトキシフェニル）・p-トルイルスルホニウムp-トルエンスルホネート、ジ（p-メトキシフェニル）・p-トルイルスルホニウムベンゼンスルホネート、ジ（p-メトキシフェニル）・p-トルイルスルホニウム10-カンファースルホネート、ジ（p-メトキシフェニル）・p-トルイルスルホニウムn-オクタンスルホネート、ジ（p-メトキシフェニル）・p-トルイルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ（p-メトキシフェニル）・p-トルイルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ（p-メトキシフェニル）・p-トルイルスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0090】

フェニル・テトラメチレンスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、フェニル・テトラメチレンスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、フェニル・テトラメチレンスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、フェニル・テトラメチレンスルホニウムピレンスルホネート、フェニル・テトラメチレンスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、フェニル・テトラメチレンスルホニウムp-トルエンスルホネート、フェニル・テトラメチレンスルホニウムベンゼンスルホネート、フェニル・テトラメチレンスルホニウム10-カンファースルホネート、フェニル・テトラメチレンスルホニウムn-オクタンスルホネート、フェニル・テトラメチレンスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、フェニル・テトラメチレンスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、フェニル・テトラメチレンスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

p-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、p-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、p-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムパーフルオロー-n-オクタンスルホネート、p-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムピレンスルホネート、p-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、p-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムp-トルエンスルホネート、p-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムベンゼンスルホネート、p-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウム10-カンファースルホネート、p-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムn-オクタンスルホネート、p-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、p-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、p-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

## 【0091】

フェニル・ビフェニレンスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、フェニル・ビフェニレンスルホニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、フェニル・ビフェニレンスルホニウムパーフルオロー-n-オクタンスルホネート、フェニル・ビフェニレンスルホニウムピレンスルホネート、フェニル・ビフェニレンスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、フェニル・ビフェニレンスルホニウムp-トルエンスルホネート、フェニル・ビフェニレンスルホニウムベンゼンスルホネート、フェニル・ビフェニレンスルホニウム10-カンファースルホネート、フェニル・ビフェニレンスルホニウムn-オクタンスルホネート、フェニル・ビフェニレンスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、フェニル・ビフェニレンスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、フェニル・ビフェニレンスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムノナフル

オロ-n-ブタンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムピレンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムn-オクタンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

【0092】

4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(トリフルオロメタンスルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(ノナフルオロ-n-ブタンスルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(パーフルオロ-n-オクタンスルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(ピレンスルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(n-ドデシルベンゼンスルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(p-トルエンスルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(ベンゼンスルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(10-カンファースルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(n-オクタンスルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)

ル) スルフィドジ (パーフルオロベンゼンスルホネート)

等を挙げることができる。

【0093】

②スルホン化合物：

スルホン化合物としては、例えば、 $\beta$ -ケトスルホン、 $\beta$ -スルホニルスルホンや、これらの $\alpha$ -ジアゾ化合物等を挙げることができる。

スルホン化合物の具体例としては、フェナシルフェニルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス (フェニルスルホニル) メタン、4-トリスフェナシルスルホン等を挙げることができる。

③スルホン酸エステル化合物：

スルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。

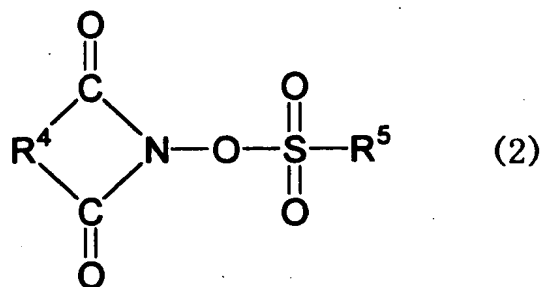
スルホン酸エステル化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリス (トリフルオロメタンスルホネート)、ピロガロールトリス (ノナフルオロブタンスルホネート)、ピロガロールトリス (メタンスルホネート)、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、 $\alpha$ -メチロールベンゾイントシレート、 $\alpha$ -メチロールベンゾイントリフルオロメタンスルホネート、 $\alpha$ -メチロールベンゾイン $n$ -オクタンスルホネート、 $\alpha$ -メチロールベンゾイン $n$ -ドデカンスルホネート等を挙げることができる。

④スルホンイミド化合物：

スルホンイミド化合物としては、例えば、下記式 (2)

【0094】

【化 39】



(式中、 $\text{R}^4$  はアルキレン基、アリーレン基、アルコキシレン基等の2価の基を示し、 $\text{R}^5$  はアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。)

で表される化合物を挙げることができる。

【0095】

スルホンイミド化合物の具体例としては、

N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、

N-(10-カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)フタルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボ

キシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ナフチルイミド、

【0096】

N-(n-オクタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、

N-(p-トルエンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、

【0097】

N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、

N- (4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N- (4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) フタルイミド、N- (4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N- (4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、

## 【0098】

N- (パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N- (パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ) フタルイミド、N- (パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N- (パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、

N- (ナフタレンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N- (ナフタレンスルホニルオキシ) フタルイミド、N- (ナフタレンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N- (ナフタレンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (ナフタレンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (ナフタレンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (ナフタレンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、

## 【0099】

N-（ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ）ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ）-7-オキサビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ）ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、

N-（パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ）ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ）-7-オキサビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ）ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、

#### 【0100】

N-（ベンゼンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（ベンゼンスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（ベンゼンスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（ベンゼンスルホニルオキシ）ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（ベンゼンスルホニルオキシ）-7-オキサビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（ベンゼンスルホニルオキシ）ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（ベンゼンスルホニルオキシ）ナフチルイミド

等を挙げることができる。

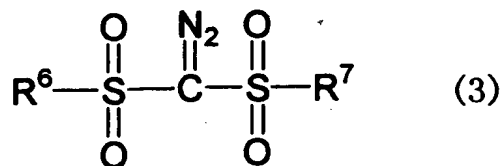
⑤ジスルホニルジアゾメタン化合物：



ジスルホニルジアゾメタン化合物としては、例えば、下記式 (3)

【0101】

【化40】



(式中、 $\text{R}^6$  および  $\text{R}^7$  は相互に独立に、アルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。)

で表される化合物を挙げることができる。

【0102】

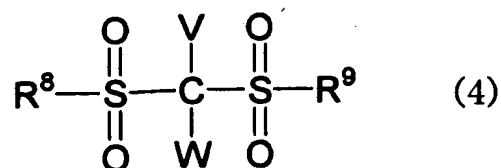
ジスルホニルジアゾメタン化合物の具体例としては、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキサンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、ビス(p-tert-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-クロロベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル・p-トルエンスルホニルジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル・1,1-ジメチルエチルスルホニルジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1-メチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(3,3-ジメチル-1,5-ジオキサスピロ[5.5]ドデカン-8-スルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,4-ジオキサスピロ[4.5]デカン-7-スルホニル)ジアゾメタン等を挙げることができる。

#### ⑥ジスルホニルメタン化合物：

ジスルホニルメタン化合物としては、例えば、下記式 (4)

【0103】

【化 4 1】

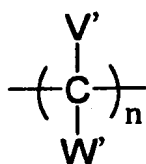


【0 1 0 4】

〔式中、 $\text{R}^8$  および  $\text{R}^9$  は相互に独立に、直鎖状もしくは分岐状の 1 価の脂肪族炭化水素基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基またはヘテロ原子を有する 1 価の他の有機基を示し、 $\text{V}$  および  $\text{W}$  は相互に独立に、アリール基、水素原子、直鎖状もしくは分岐状の 1 価の脂肪族炭化水素基またはヘテロ原子を有する 1 価の他の有機基を示し、かつ  $\text{V}$  および  $\text{W}$  の少なくとも一方がアリール基であるか、あるいは  $\text{V}$  と  $\text{W}$  が相互に連結して少なくとも 1 個の不飽和結合を有する炭素単環構造または炭素多環構造を形成しているか、あるいは  $\text{V}$  と  $\text{W}$  が相互に連結して下記式

【0 1 0 5】

【化 4 2】



【0 1 0 6】

（但し、 $\text{V}'$  および  $\text{W}'$  は相互に独立に、かつ複数存在する  $\text{V}'$  および  $\text{W}'$  はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示すか、あるいは同一のもしくは異なる炭素原子に結合した  $\text{V}'$  と  $\text{W}'$  が相互に連結して炭素単環構造を形成しており、 $n$  は 2 ～ 10 の整数である。）

で表される基を形成している。〕

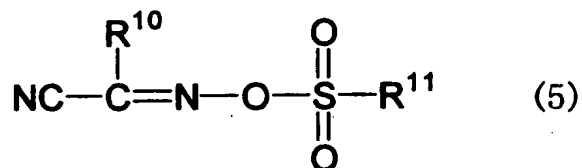
で表される化合物を挙げることができる。

⑦オキシムスルホネート化合物：

オキシムスルホネート化合物としては、例えば、下記式(5)または式(6)で表される化合物を挙げることができる。

【0107】

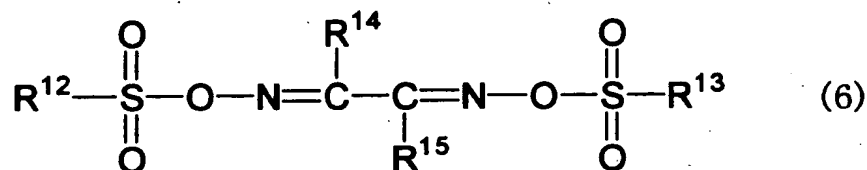
【化43】



(式中、 $\text{R}^{10}$ および $\text{R}^{11}$ は相互に独立に1価の有機基を示す。)

【0108】

【化44】



(式中、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ および $\text{R}^{15}$ は相互に独立に1価の有機基を示す。)

【0109】

式(5)において、 $\text{R}^{10}$ の好ましい具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、フェニル基、トシル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等を挙げることができ、また $\text{R}^{11}$ の好ましい具体例としては、フェニル基、トシル基、1-ナフチル基等を挙げることができる。

【0110】

式(6)において、 $\text{R}^{12}$ および $\text{R}^{13}$ の好ましい具体例としては、それぞれ、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、フェニル基、トシル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等を挙げることができ、また $\text{R}^{14}$ および $\text{R}^{15}$ の好ましい具体例としては、それぞれ、フェニル基、トシル基、1-ナフチル基等を挙げることができる。

【0111】

⑧ヒドラジンスルホネート化合物

ヒドラジンスルホネート化合物の具体例としては、ビス（ベンゼンスルホニル）ヒドラジン、ビス（p-トルエンスルホニル）ヒドラジン、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）ヒドラジン、ビス（ペンタフルオロエタンスルホニル）ヒドラジン、ビス（n-プロパンスルホニル）ヒドラジン、ベンゼンスルホニルヒドラジン、p-トルエンスルホニルヒドラジン、トリフルオロメタンスルホニルヒドラジン、ペンタフルオロエタンスルホニルヒドラジン、n-プロパンスルホニルヒドラジン、トリフルオロメタンスルホニル・p-トルエンスルホニルヒドラジン等を挙げることができる。

## 【 0 1 1 2 】

化学増幅型感放射性樹脂組成物〔I〕において、酸発生剤（C）は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

酸発生剤（C）の使用量は、酸解離性基含有樹脂（B）100重量部当り、好ましくは0.1～20重量部、さらに好ましくは0.5～15重量部である。

## 【 0 1 1 3 】

## — 酸拡散制御剤 —

化学増幅型感放射性樹脂組成物〔I〕には、露光により酸発生剤（C）から生じた酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域での好ましくない化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。

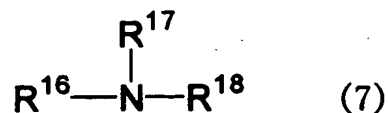
このような酸拡散制御剤を使用することにより、組成物の保存安定性がさらに向上し、またレジストとして解像度が向上するとともに、露光から露光後の加熱処理までの引き置き時間（PED）の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる。

酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。

このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記式（7）

## 【 0 1 1 4 】

【化 45】



(式中、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$ および $\text{R}^{18}$ は相互に独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を示す。)

【0115】

で表される化合物(以下、「含窒素化合物( $\alpha$ )」という。)、同一分子内に窒素原子を2個有するジアミノ化合物(以下、「含窒素化合物( $\beta$ )」という。)、窒素原子を3個以上有するジアミノ重合体(以下、「含窒素化合物( $\gamma$ )」という。)、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0116】

含窒素化合物( $\alpha$ )としては、例えば、 $n$ -ヘキシルアミン、 $n$ -ヘプチルアミン、 $n$ -オクチルアミン、 $n$ -ノニルアミン、 $n$ -デシルアミン、シクロヘキシルアミン等の直鎖状、分岐状もしくは環状のモノアルキルアミン類；ジ- $n$ -ブチルアミン、ジ- $n$ -ペンチルアミン、ジ- $n$ -ヘキシルアミン、ジ- $n$ -ヘプチルアミン、ジ- $n$ -オクチルアミン、ジ- $n$ -ノニルアミン、ジ- $n$ -デシルアミン、メチル・シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ- $n$ -プロピルアミン、トリ- $n$ -ブチルアミン、トリ- $n$ -ペンチルアミン、トリ- $n$ -ヘキシルアミン、トリ- $n$ -ヘプチルアミン、トリ- $n$ -オクチルアミン、トリ- $n$ -ノニルアミン、トリ- $n$ -デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン等の直鎖状、分岐状もしくは環状のトリアルキルアミン類；アニリン、 $N$ -メチルアニリン、 $N,N$ -ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、1-ナフチルアミン等の芳香族アミン類等を挙げるができる。

## 【0117】

含窒素化合物 ( $\beta$ ) としては、例えば、エチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラキス (2 - ヒドロキシプロピル) エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノジフェニルアミン、2, 2' - ビス (4 - アミノフェニル) プロパン、2 - (3 - アミノフェニル) - 2 - (4 - アミノフェニル) プロパン、2 - (4 - アミノフェニル) - 2 - (3 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2 - (4 - アミノフェニル) - 2 - (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 4 - ビス [1 - (4 - アミノフェニル) - 1 - メチルエチル] ベンゼン、1, 3 - ビス [1 - (4 - アミノフェニル) - 1 - メチルエチル] ベンゼン等を挙げることができる。

含窒素化合物 ( $\gamma$ ) としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、N - (ジメチルアミノエチル) アクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

## 【0118】

前記アミド基含有化合物としては、例えば、ホルムアミド、N - メチルホルムアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N - メチルアセトアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N - メチルピロリドン等を挙げることができる。

前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1, 1 - ジメチルウレア、1, 3 - ジメチルウレア、1, 1, 3, 3 - テトラメチルウレア、1, 3 - ジフェニルウレア、トリブチルチオウレア等を挙げることができる。

前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、4 - メチルイミダゾール、4 - メチル - 2 - フェニルイミダゾール、2 - フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2 - メチルピリジン、4 - メチルピリジン、2 - エチルピリジン、4 - エチルピリジン、2 - フェニルピリジン、4 - フェニルピリジン、2 - メチル - 4 - フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8 - オキシキノリン、アクリ

ジン等のピリジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1,4-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等を挙げることができる。

## 【0119】

また、酸拡散制御剤として作用する含窒素有機化合物として、酸解離性基を持つ塩基前駆体、例えば、N-(*t*-ブトキシカルボニル)ピペリジン、N-(*t*-ブトキシカルボニル)イミダゾール、N-(*t*-ブトキシカルボニル)ベンズイミダゾール、N-(*t*-ブトキシカルボニル)-2-フェニルベンズイミダゾール、N-(*t*-ブトキシカルボニル)ジ-*n*-オクチルアミン、N-(*t*-ブトキシカルボニル)ジエタノールアミン、N-(*t*-ブトキシカルボニル)ジシクロヘキシルアミン、N-(*t*-ブトキシカルボニル)ジフェニルアミン等を用いることができる。

## 【0120】

これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物( $\alpha$ )、含窒素複素環化合物等が好ましい。また、含窒素化合物( $\alpha$ )の中では、トリアルキルアミン類が特に好ましく、含窒素複素環化合物の中では、ピリジン類が特に好ましい。

前記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

酸拡散制御剤の配合量は、酸解離性基含有樹脂(B)100重量部当り、通常、15重量部以下、好ましくは0.001~10重量部、さらに好ましくは0.005~5重量部である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が15重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の配合量が0.001重量部未満では、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

## 【0121】

—界面活性剤—

感放射線性樹脂組成物〔I〕には、組成物の塗布性やストリエーション、レジストとしての現像性等を改良する作用を示す界面活性剤を配合することができる。

このような界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンn-オクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンn-ノニルフェノールエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等を挙げることができ、また市販品としては、例えば、エフトップEF301、EF303、EF352（トーケムプロダクツ社製）、メガファックス F171、F173（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製）、KP341（信越化学工業（株）製）、ポリフローNo. 75、No. 95（共栄社化学（株）製）等を挙げることができる。

前記界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

界面活性剤の配合量は、酸解離性基含有樹脂（B）100重量部当り、通常、2重量部以下である。

#### 【0122】

—他の増感剤—

さらに、カルバゾール誘導体（1）以外の増感剤（以下、「他の増感剤」という。）を配合することができる。

他の増感剤の好ましい例としては、ベンゾフェノン類、ローズベンガル類、アントラセン類等を挙げることができる。

前記他の増感剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

他の増感剤の配合量は、酸解離性基含有樹脂（B）100重量部当り、通常、50重量部以下である。

#### 【0123】

—前記以外の添加剤—

染料および／または顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、また接着助剤を配合することにより



、基板との接着性をさらに改善することができる。

さらに、4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等のハレーション防止剤、形状改良剤、保存安定剤、消泡剤等を配合することもできる。

#### 【0124】

#### 溶剤

感放射線性樹脂組成物〔I〕は、通常、その使用に際して、全固形分の濃度が、通常、0.1～50重量%、好ましくは1～40重量%になるように、溶剤に均一に溶解したのち、例えば孔径0.2 $\mu$ m程度のフィルターでろ過することにより、組成物溶液として調製される。

前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールジ-n-ブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-プロピル、乳酸i-プロピル等の乳酸エステル類；ギ酸n-アミル、ギ酸i-アミル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸n-アミル、酢酸i-アミル、プロピオン酸i-プロピル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸i-ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸

メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、2-ペンタノン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類； $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン類を挙げることができる。

これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0125】

#### レジストパターンの形成

感放射線性樹脂組成物〔I〕からレジストパターンを形成する際には、前述したようにして調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウェハー、アルミニウムで被覆されたウェハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により、予め70℃～160℃程度の温度で加熱処理（以下、「PB」という。）を行ったのち、所定のマスクパターンを介して露光する。

露光に使用される放射線としては、酸発生剤（C）の種類に応じて、例えば、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）あるいはF<sub>2</sub>エキシマレーザー（波長157nm）等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線を適宜選択し使用する。

また、露光量等の露光条件は、感放射線性樹脂組成物〔I〕の配合組成、各添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。

本発明においては、高精度で微細なレジストパターンを安定して形成するために、露光後に、70～160℃の温度で30秒以上加熱処理（以下、「PEB」という。）を行なうことが好ましい。この場合、PEBの温度が70℃未満では

、基板の種類による感度のばらつきが広がるおそれがある。

その後、アルカリ現像液を用い、通常、10～50℃で10～200秒、好ましくは15～30℃で15～100秒、特に好ましくは20～25℃で15～90秒の条件で現像することにより、所定のレジストパターンを形成させる。

#### 【0126】

前記アルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水、モノー、ジーあるいはトリールアルキルアミン類、モノー、ジーあるいはトリールアルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、コリン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物を、通常、1～10重量%、好ましくは1～5重量%、特に好ましくは1～3重量%の濃度となるよう溶解したアルカリ性水溶液が使用される。

また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えばメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤を適宜添加することもできる。

なお、レジストパターンの形成に際しては、環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、レジスト被膜上に保護膜を設けることもできる。

#### 【0127】

#### 【発明の実施の形態】

以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

#### 【実施例】

#### 〔カルバゾール誘導体(1)の合成〕

#### 合成例1

カルバゾール100g、ブromo酢酸83gおよびt-ブトキシカリウム134gを、1,000gのジメチルホルムアミド中、室温で一晩反応させた。その後、5重量%酢酸水300gを加えて、n-ヘキサンで抽出処理を行ったのち、ジメチルホルムアミドとn-ヘキサンとの混合溶媒中で再結晶させ、得られた沈殿を真空乾燥して、前記式(1-1)で表されるカルバゾール誘導体(1)56gを白色固体として得た。

この化合物を、カルバゾール誘導体 (1) (A-1) とする。

【0128】

#### 合成例 2

カルバゾール 100 g、ブromo酢酸 t-ブチル 117 g および t-ブトキシカリウム 67 g を、1,000 g のジメチルホルムアミド中、室温で一晩反応させた以外は、合成例 1 と同様に処理して、前記式 (1-7) で表されるカルバゾール誘導体 (1) 79 g を白色固体として得た。

この化合物の IR (赤外線) 吸収スペクトルを図 1 に、 $^1\text{H}$ -NMR ( $^1\text{H}$ -核磁気共鳴) スペクトルを図 2 に示す。また図 3 に示すとおり、この化合物の UV (紫外線) 吸収スペクトルを測定したところ、波長 200~250 nm 付近に特に強い吸収が認められた。

この化合物を、カルバゾール誘導体 (1) (A-2) とする。

【0129】

#### 合成例 3

カルバゾール 100 g、ブromo酢酸ベンジル 137 g および t-ブトキシカリウム 67 g を、1,000 g のジメチルホルムアミド中、室温で一晩反応させた以外は、合成例 1 と同様に処理して、前記式 (1-10) で表されるカルバゾール誘導体 (1) 85 g を白色固体として得た。

この化合物を、カルバゾール誘導体 (1) (A-3) とする。

【0130】

#### 合成例 4

カルバゾール 100 g、ブromo酢酸 i-プロピル 108 g および t-ブトキシカリウム 67 g を、1,000 g のジメチルホルムアミド中、室温で一晩反応させた以外は、合成例 1 と同様に処理して、前記式 (1-6) で表されるカルバゾール誘導体 (1) 62 g を白色固体として得た。

この化合物を、カルバゾール誘導体 (1) (A-4) とする。

【0131】

#### 合成例 5

カルバゾール 100 g、ブromo酢酸シクロヘキシル 132 g および t-ブトキ

シカリウム67gを、1,000gのジメチルホルムアミド中、室温で一晩反応させた以外は、合成例1と同様に処理して、前記式(1-8)で表されるカルバゾール誘導体(1)99gを白色固体として得た。

この化合物を、カルバゾール誘導体(1)(A-5)とする。

#### 【0132】

##### 合成例6

カルバゾール100g、2-ブロモプロピオン酸t-ブチル125gおよびt-ブトキシカリウム67gを、1,000gのジメチルホルムアミド中、室温で一晩反応させた以外は、合成例1と同様に処理して、前記式(1-20)で表されるカルバゾール誘導体(1)85gを白色固体として得た。

この化合物を、カルバゾール誘導体(1)(A-6)とする。

#### 【0133】

##### 合成例7

カルバゾール100g、2-ブロモイソ酪酸シクロヘキシル149gおよびt-ブトキシカリウム67gを、1,000gのジメチルホルムアミド中、室温で一晩反応させた以外は、合成例1と同様に処理して、前記式(1-34)で表されるカルバゾール誘導体(1)105gを白色固体として得た。

この化合物を、カルバゾール誘導体(1)(A-7)とする。

#### 【0134】

##### 合成例8

カルバゾール100g、 $\alpha$ -ブロモシクロヘキサノカルボン酸シクロヘキシル173gおよびt-ブトキシカリウム67gを、1,000gのジメチルホルムアミド中、室温で一晩反応させた以外は、合成例1と同様に処理して、前記式(1-73)で表されるカルバゾール誘導体(1)105gを白色固体として得た。

この化合物を、カルバゾール誘導体(1)(A-8)とする。

#### 【0135】

##### 〔酸解離性基含有樹脂(B)の製造〕

以下の合成例9～18で得た各樹脂のMwおよびMnの測定は、東ソー(株)製GPCカラム(G2000H<sub>XL</sub> 2本、G3000H<sub>XL</sub> 1本、G4000H

XL 1本)を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶剤テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により行なった。

#### 合成例 9

p-アセトキシスチレン101g、スチレン5g、p-tert-ブトキシスチレン42g、アゾビスイソブチロニトリル6gおよびtert-ドデシルメルカプタン1gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル160gに溶解したのち、窒素雰囲気下、70℃で16時間重合した。その後、反応溶液を大量のn-ヘキサン中に滴下して、生成樹脂を凝固精製した。

次いで、この精製樹脂に、再度プロピレングリコールモノメチルエーテル150gを加えたのち、さらにメタノール300g、トリエチルアミン80gおよび蒸留水15gを加えて、沸点にて還流しながら、8時間加水分解反応を行なった。その後、溶剤およびトリエチルアミンを減圧留去し、得られた樹脂をアセトンに溶解したのち、大量の蒸留水中に滴下して凝固させ、生成した白色粉末をろ過して、減圧下50℃で一晩乾燥した。

得られた樹脂は、Mwが16,000、Mw/Mnが1.7であり、<sup>13</sup>C-NMR分析の結果、p-ヒドロキシスチレンとスチレンとp-tert-ブトキシスチレンとの共重合モル比が72:5:23の共重合体であった。

この樹脂を、酸解離性基含有樹脂(B-1)とする。

#### 【0136】

#### 合成例 10

p-アセトキシスチレン100g、アクリル酸tert-ブチル25g、スチレン18g、アゾビスイソブチロニトリル6gおよびtert-ドデシルメルカプタン1gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル230gに溶解し、窒素雰囲気下、70℃で16時間重合した。その後、反応溶液を大量のn-ヘキサン中に滴下して、生成樹脂を凝固精製した。

次いで、この精製樹脂に、再度プロピレングリコールモノメチルエーテル150gを加えたのち、さらにメタノール300g、トリエチルアミン80gおよび蒸留水15gを加えて、沸点にて還流しながら、8時間加水分解反応を行った。

その後、溶剤およびトリエチルアミンを減圧留去し、得られた樹脂をアセトンに溶解したのち、大量の蒸留水中に滴下して凝固させ、生成した白色粉末をろ過して、減圧下50℃で一晩乾燥した。

得られた樹脂は、Mwが11,500、Mw/Mnが1.6であり、 $^{13}\text{C}$ -NMR分析の結果、p-ヒドロキシスチレンとアクリル酸t-ブチルとスチレンとの共重合モル比が61:19:20の共重合体であった。

この樹脂を、酸解離性基含有樹脂(B-2)とする。

#### 【0137】

##### 合成例11

p-アセトキシスチレン125g、アクリル酸t-ブチル20g、スチレン10g、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジアクリレート8g、アゾビスイソブチロニトリル8gおよびt-ドデシルメルカプタン6gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル170gに溶解し、窒素雰囲気下、70℃で16時間重合した。その後、反応溶液を大量のn-ヘキサン中に滴下して、生成樹脂を凝固精製した。

次いで、この精製樹脂に、再度プロピレングリコールモノメチルエーテル150gを加えたのち、さらにメタノール300g、トリエチルアミン80gおよび蒸留水15gを加えて、沸点にて還流しながら、8時間加水分解反応を行った。その後、溶剤およびトリエチルアミンを減圧留去し、得られた樹脂をアセトンに溶解したのち、大量の蒸留水中に滴下して凝固させ、生成した白色粉末をろ過して、減圧下50℃で一晩乾燥した。

得られた樹脂は、Mwが40,000、Mw/Mnが2.6であり、 $^{13}\text{C}$ -NMR分析の結果、p-ヒドロキシスチレンとアクリル酸t-ブチルとスチレンと2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジアクリレートとの共重合モル比が72:10:15:3の共重合体であった。

この樹脂を、酸解離性基含有樹脂(B-3)とする。

#### 【0138】

##### 合成例12

p-アセトキシスチレン140g、p-t-ブトキシスチレン50g、2,5

ージメチルヘキサン-2, 5-ジアクリレート 9 g、アゾビスイソブチロニトリル 8 g および t-ブチルメルカプタン 6 g を、プロピレングリコールモノメチルエーテル 240 g に溶解し、窒素雰囲気下、70℃で16時間重合した。その後、反応溶液を大量の n-ヘキサン中に滴下して、生成樹脂を凝固精製した。

次いで、この精製樹脂に、再度プロピレングリコールモノメチルエーテル 150 g を加えたのち、さらにメタノール 300 g、トリエチルアミン 100 g および蒸留水 15 g を加えて、沸点にて還流しながら、8時間加水分解反応を行った。その後、溶媒およびトリエチルアミンを減圧留去し、得られた樹脂をアセトンに溶解したのち、大量の蒸留水中に滴下して凝固させ、生成した白色粉末をろ過して、減圧下 50℃で一晩乾燥した。

得られた樹脂は、Mw が 40,000、Mw/Mn が 2.6 であり、<sup>13</sup>C-NMR 分析の結果、p-ヒドロキシスチレンと p-tert-ブトキシスチレンと 2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジアクリレートとの共重合モル比が 67:30:3 の共重合体であった。

この樹脂を、酸解離性基含有樹脂(B-4)とする。

【0139】

#### 合成例 13

p-tert-ブトキシスチレン 176 g を、テトラヒドロフラン 500 ミリリットル中、-78℃で、n-ブチルリチウムを触媒として、アニオン重合したのち、反応溶液をメタノール中に滴下して凝固させて、白色のポリ(p-tert-ブトキシスチレン) 150 g を得た。

次いで、このポリ(p-tert-ブトキシスチレン)をジオキサン 600 g に溶解して、希塩酸を加え、70℃で2時間加水分解反応を行ったのち、反応生成物を多量の蒸留水中に滴下して凝固させることにより、白色樹脂を得た。その後、この樹脂をアセトンに溶解し、大量の蒸留水中に滴下して凝固させる操作を繰返したのち、生成した白色粉末をろ過して、減圧下 50℃で一晩乾燥した。

得られた樹脂は、Mw が 10,400、Mw/Mn が 1.10 であり、<sup>13</sup>C-NMR 分析の結果、ポリ(p-tert-ブトキシスチレン)中のtert-ブチル基の一部が加水分解した構造を有し、p-tert-ブトキシスチレンと p-ヒドロキシスチレ



ンとの共重合モル比が 6 8 : 3 2 の共重合体であった。

この樹脂を、酸解離性基含有樹脂 (B-5) とする。

【0 1 4 0】

#### 合成例 1 4

Mw が 8, 0 0 0 のポリ (p-ヒドロキシスチレン) 1 2 g およびトリエチルアミン 5 g をジオキサン 5 0 g に溶解した溶液に、攪拌下で、ジ-*t*-ブチルカーボネート 7 g を加え、室温でさらに 6 時間攪拌したのち、3 重量% 蔞酸水を加えて、トリエチルアミンを中和した。その後、反応溶液を大量の蒸留水中に滴下して、樹脂を凝固させ、凝固した樹脂を蒸留水で数回洗浄して、ろ過したのち、減圧下 5 0 °C で一晩乾燥した。

得られた樹脂は、Mw が 9, 2 0 0、Mw/Mn が 1. 8 であり、<sup>13</sup>C-NMR 分析の結果、ポリ (p-ヒドロキシスチレン) 中のフェノール性水酸基の水素原子の 3 0 モル% が *t*-ブトキシカルボニル基で置換された構造を有するものであった。

この樹脂を、酸解離性基含有樹脂 (B-6) とする。

【0 1 4 1】

#### 合成例 1 5

Mw が 1 2, 0 0 0 のポリ (p-ヒドロキシスチレン) 2 4 g を、ジオキサン 1 0 0 g に溶解して、窒素ガスにより 3 0 分間バブリングを行ったのち、エチルビニルエーテル 3 g、エチル-1-プロペニルエーテル 3 g、および触媒として *p*-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩 1 g を加え、室温で 1 2 時間反応させた。その後、反応溶液を 1 重量% アンモニア水溶液中に滴下して、樹脂を凝固させ、凝固した樹脂をろ過したのち、減圧下 5 0 °C で一晩乾燥した。

得られた樹脂は、Mw が 1 5, 0 0 0、Mw/Mn が 1. 6 であり、<sup>13</sup>C-NMR 分析の結果、ポリ (p-ヒドロキシスチレン) 中のフェノール性水酸基の水素原子の 2 0 モル% が 1-エトキシエチル基で置換され、かつ 1 5 モル% が 1-エトキシプロピル基で置換された構造を有するものであった。

この樹脂を、酸解離性基含有樹脂 (B-7) とする。

【0 1 4 2】

## 合成例 1 6

Mwが12,000のポリ(p-ヒドロキシスチレン)120gおよびトリエチルアミン15gをジオキサン500gに溶解した溶液に、攪拌下で、ジ-tert-ブチルカーボネート20gを加え、室温でさらに6時間攪拌したのち、3重量% 蔞酸水を加えて、トリエチルアミンを中和した。その後、反応溶液を大量の蒸留水中に滴下して、樹脂を凝固させ、凝固した樹脂を蒸留水で数回洗浄して、ろ過したのち、減圧下50℃で一晩乾燥した。

この樹脂は、Mwが8,900、Mw/Mnが2.8であり、 $^{13}\text{C}$ -NMR分析の結果、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の9モル%がtert-ブトキシカルボニル基で置換された構造を有するものであった。

次いで、この樹脂をジオキサン100gに溶解して、窒素ガスにより30分間バブリングを行ったのち、エチルビニルエーテル2g、エチル-1-プロペニルエーテル2g、および触媒としてp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩1gを加え、室温で12時間反応した。その後、反応溶液を1重量%アンモニア水溶液中に滴下して、樹脂を凝固させ、凝固した樹脂をろ過したのち、減圧下50℃で一晩乾燥した。

得られた樹脂は、Mwが11,000、Mw/Mnが2.8であり、 $^{13}\text{C}$ -NMR分析の結果、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の14モル%が1-エトキシエチル基で置換され、11モル%が1-エトキシプロピル基で置換され、かつ9モル%がtert-ブトキシカルボニル基で置換された構造を有するものであった。

この樹脂を、酸解離性基含有樹脂(B-8)とする。

【0143】

## 合成例 1 7

p-ヒドロキシスチレンとp-tert-ブトキシスチレンとの共重合モル比が90:10の共重合体25gを、酢酸n-ブチル100gに溶解して、窒素ガスにより30分間バブリングを行ったのち、エチルビニルエーテル3.3g、および触媒としてp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩1gを加え、室温で12時間反

応した。その後、反応溶液を 1 重量%アンモニア水溶液中に滴下して、樹脂を凝固させ、凝固した樹脂をろ過したのち、減圧下 5 0 °C で一晩乾燥した。

得られた樹脂は、 $M_w$  が 1 3, 0 0 0、 $M_w/M_n$  が 1. 0 1 であり、 $^{13}\text{C}$ -NMR 分析の結果、ポリ (p-ヒドロキシスチレン) 中のフェノール性水酸基の水素原子の 2 3 モル%がエトキシキシエチル基で置換され、かつ 1 0 モル%が t-ブチル基で置換された構造を有するものであった。

この樹脂を、酸解離性基含有樹脂 (B-9) とする。

【0 1 4 4】

#### 合成例 1 8

p-アセトキシスチレン 1 1 4 g、アクリル酸 t-ブチル 1 9 g、p-t-ブトキシスチレン 3 2 g、アゾビスイソブチロニトリル 6 g および t-ドデシルメルカプタン 1 g を、プロピレングリコールモノメチルエーテル 2 3 0 g に溶解し、窒素雰囲気下、7 0 °C で 1 6 時間重合した。その後、反応溶液を大量の n-ヘキサン中に滴下して、生成樹脂を凝固精製した。

次いで、この精製樹脂に、再度プロピレングリコールモノメチルエーテル 1 5 0 g を加えたのち、さらにメタノール 3 0 0 g、トリエチルアミン 8 0 g および蒸留水 1 5 g を加えて、沸点にて還流しながら、8 時間加水分解反応を行った。その後、溶媒およびトリエチルアミンを減圧留去し、得られた樹脂をアセトンに溶解したのち、大量の蒸留水中に滴下して凝固させ、生成した白色粉末をろ過して、減圧下 5 0 °C で一晩乾燥した。

得られた樹脂は、 $M_w$  が 1 1, 5 0 0、 $M_w/M_n$  が 1. 6 であり、 $^{13}\text{C}$ -NMR 分析の結果、p-ヒドロキシスチレンとアクリル酸 t-ブチルと p-t-ブトキシスチレンとの共重合モル比が 6 5 : 1 5 : 2 0 の共重合体であった。

この樹脂を、酸解離性基含有樹脂 (B-10) とする。

【0 1 4 5】

〔化学増幅型感放射線性樹脂組成物〕

#### 実施例 1 ~ 2 1 および比較例 1 ~ 2

表 1 および表 2 (但し、部は重量に基づく) に示す各成分を混合して均一溶液としたのち、孔径 0. 2  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターでろ過して、組成物溶液を

調製した。

その後、各組成物溶液をシリコンウェハー基板上にスピコートしたのち、表 3 に示す条件で P B を行って、実施例 1 ～ 1 7、実施例 1 9 ～ 2 1 および比較例 1 ～ 2 では、膜厚 0. 5  $\mu$  m のレジスト被膜を形成し、実施例 1 8 では膜厚 0. 1  $\mu$  m のレジスト被膜を形成した。

次いで、実施例 1 ～ 1 7 および比較例 1 ～ 2 では、(株)ニコン製ステッパー NSR2205 EX12B(開口数 0. 5 5)を用い、実施例 1 8 では、ウルトラテック (Ultratech) 社製 F<sub>2</sub> エキシマレーザー露光装置 X L S (開口数 0. 6 0)を用い、また実施例 1 9 ～ 2 1 では、日立製作所(株)製直描用電子線描画装置 HL700(加速電圧 3 0 K e V)を加速電圧 5 0 K e V に改良した装置を用いて露光したのち、表 3 に示す条件で P E B を行った。

その後、2. 3 8 重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、2 3℃で 1 分間、パドル法により現像したのち、純水で水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成した。

各レジストの評価結果を、表 4 に示す。

#### 【 0 1 4 6 】

ここで、各レジストの評価は、下記の要領で実施した。

感度：

シリコンウェハー基板上に形成したレジスト被膜に露光し、直ちに P E B を行って、現像したのち、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成したとき、線幅 0. 2 2  $\mu$  m のライン・アンド・スペースパターン (1 L 1 S) を 1 対 1 の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量により感度を評価した。

解像度：

最適露光量で露光したときに解像されるライン・アンド・スペースパターン (1 L 1 S) の最小寸法 ( $\mu$  m) を解像度とした。

パターン形状：

線幅 0. 2 2  $\mu$  m のライン・アンド・スペースパターン (1 L 1 S) において、パターン断面を走査型電子顕微鏡を用いて測定し、パターン断面の上端部の線幅を L a、下端部の線幅を L b として、下記の基準により評価した。

良好： $0.9 < L a / L b < 1.1$

不良： $0.9 \geq L a / L b$ あるいは、 $L a / L b \geq 1.1$

PED安定性：

上記のレジストパターンの形成において、露光処理後の基板を、アンモニア濃度が5ppbに制御されたチャンバー内に2時間放置したのち、PEBを行ったこと以外は同様にして、設計線幅 $0.26\mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を形成したとき、レジストパターンの上端部の線幅を $L a$ として、下記の基準により評価した。

良好： $0.85 \times 0.26\mu\text{m} < L a < 1.1 \times 0.26\mu\text{m}$

不良： $L a \leq 0.85 \times 0.26\mu\text{m}$ あるいは $L a \geq 1.1 \times 0.26\mu\text{m}$

保存安定性：

調製後 $23^{\circ}\text{C}$ で6ヶ月間保存した感放射線性樹脂組成物を用いて、感度、解像度およびパターン形状の評価を行った。これらの評価結果が、調製直後の感放射線性樹脂組成物を用いたときと変わらず、かつ現像欠陥の発生や保存後の組成物中に異物の発生が認められない場合を、保存安定性が「良好」とした。

【0147】

表1における酸発生剤(C)、酸拡散制御剤、他の添加剤および溶剤は、下記のとおりである。

#### 酸発生剤(C)

C-1：ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

C-2：ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート

C-3：ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート

C-4：N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド

C-5：ビス(シクロヘキサンスルホニル)ジアゾメタン

C-6：トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

C-7: N-(10-カンファースルフォニルオキシ) スクシンイミド

【0148】

酸拡散制御剤

D-1: トリ-n-オクチルアミン

D-2: トリエタノールアミン

D-3: 2-フェニルピリジン

D-4: N, N, N, N-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル) エチレンジアミン

D-5: 2-フェニルベンズイミダゾール

他の添加剤

E-1: 1-アダマンタンカルボン酸

溶剤

S-1: 乳酸エチル

S-2: 3-エトキシプロピオン酸エチル

S-3: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

S-4: 2-ヘプタノン

【0149】

【表 1】

表 1

	カルバゾール 誘導体 (1) (部)	酸解離性基 含有樹脂(B) (部)	酸発生剤 (C) (部)	酸拡散制御 剤 (部)	他の添加剤 (部)	溶 剤 (部)
実施例 1	A-1 (2)	B-1 (100)	C-4 (6)	D-5 (0.2)	—	S-1 (500)
実施例 2	A-2 (2)	B-1 (100)	C-4 (6)	D-5 (0.2)	—	S-1 (500)
実施例 3	A-2 (2)	B-2 (100)	C-2 (2) C-3 (2)	D-4 (0.2)	E-1 (0.1)	S-1 (500)
実施例 4	A-2 (2)	B-3 (100)	C-4 (3) C-7 (2)	D-2 (0.2)	—	S-1 (500)
実施例 5	A-2 (2)	B-4 (100)	C-4 (4)	D-3 (0.2)	—	S-1 (500)
実施例 6	A-2 (2)	B-5 (100)	C-2 (1) C-5 (5)	D-1 (0.2)	—	S-1 (350) S-3 (150)
実施例 7	A-2 (2)	B-6 (100)	C-5 (5)	D-2 (0.2)	—	S-1 (350) S-3 (150)
実施例 8	A-2 (2)	B-7 (100)	C-5 (5)	D-2 (0.2)	—	S-3 (500)
実施例 9	A-2 (2)	B-8 (100)	C-5 (4) C-2 (1)	D-2 (0.2)	—	S-1 (350) S-3 (150)
実施例 10	A-2 (2)	B-9 (100)	C-5 (5)	D-5 (0.2)	—	S-1 (500)
実施例 11	A-2 (2)	B-10 (100)	C-5 (5)	D-2 (0.2)	—	S-4 (500)
実施例 12	A-3 (2)	B-1 (100)	C-4 (4)	D-5 (0.2)	—	S-1 (350) S-2 (150)
実施例 13	A-4 (2)	B-1 (100)	C-4 (4)	D-5 (0.2)	—	S-1 (350) S-2 (150)
実施例 14	A-5 (2)	B-1 (100)	C-4 (4)	D-5 (0.1)	—	S-1 (350) S-2 (150)
実施例 15	A-6 (2)	B-1 (100)	C-4 (4)	D-5 (0.2)	—	S-1 (350) S-2 (150)
実施例 16	A-7 (2)	B-1 (100)	C-4 (4)	D-5 (0.2)	—	S-1 (500)
実施例 17	A-8 (2)	B-1 (100)	C-4 (4)	D-5 (0.2)	—	S-1 (500)
実施例 18	A-2 (2)	B-1 (100)	C-4 (4)	D-5 (0.1)	—	S-1 (500)
実施例 19	A-2 (2)	B-1 (100)	C-4 (5)	D-5 (0.1)	—	S-1 (500)
実施例 20	A-2 (2)	B-2 (100)	C-6 (3)	D-5 (0.1)	—	S-1 (500)
実施例 21	A-2 (2)	B-10 (100)	C-5 (5)	D-5 (0.1)	—	S-1 (500)

【 0 1 5 0 】

【表 2】

表 2

	カルバゾール 誘導体 (1) (部)	酸解離性基 含有樹脂(B) (部)	酸発生剤 (C) (部)	酸拡散制御 剤 (部)	他の添加剤 (部)	溶 剤 (部)
比較例 1	—	B-1 (100)	C-1 (2) C-3 (2)	D-4 (0.2)	E-1 (0.1)	S-1 (500)
比較例 2	—	B-1 (100)	C-1 (6)	D-4 (0.2)	E-1 (0.1)	S-1 (500)

【0 1 5 1】



【表 3】

表 3

	P B		露光用放射線	P E B	
	温度(℃)	時間(秒)		温度(℃)	時間(秒)
実施例 1	130	60	K r F エキシマレーザー	130	60
実施例 2	130	60	K r F エキシマレーザー	130	60
実施例 3	130	60	K r F エキシマレーザー	130	60
実施例 4	130	60	K r F エキシマレーザー	130	60
実施例 5	130	60	K r F エキシマレーザー	130	60
実施例 6	100	60	K r F エキシマレーザー	100	60
実施例 7	90	60	K r F エキシマレーザー	100	60
実施例 8	95	60	K r F エキシマレーザー	100	60
実施例 9	100	60	K r F エキシマレーザー	90	60
実施例 10	90	60	K r F エキシマレーザー	90	60
実施例 11	80	60	K r F エキシマレーザー	90	60
実施例 12	130	60	K r F エキシマレーザー	120	60
実施例 13	120	60	K r F エキシマレーザー	120	60
実施例 14	110	60	K r F エキシマレーザー	130	60
実施例 15	120	60	K r F エキシマレーザー	130	60
実施例 16	130	60	K r F エキシマレーザー	130	60
実施例 17	130	60	K r F エキシマレーザー	130	60
実施例 18	130	60	F <sub>2</sub> エキシマレーザー	130	60
実施例 19	110	60	電子線	130	60
実施例 20	110	60	電子線	130	60
実施例 21	110	60	電子線	130	60
比較例 1	130	60	K r F エキシマレーザー	130	60
比較例 2	130	60	K r F エキシマレーザー	130	60

【 0 1 5 2 】

【表 4】

表 4

	感度	解像度 ( $\mu\text{m}$ )	パターン形状	PED安定性	保存安定性
実施例 1	100 J/m <sup>2</sup>	0.20	良好	良好	良好
実施例 2	120 J/m <sup>2</sup>	0.21	良好	良好	良好
実施例 3	110 J/m <sup>2</sup>	0.19	良好	良好	良好
実施例 4	130 J/m <sup>2</sup>	0.18	良好	良好	良好
実施例 5	90 J/m <sup>2</sup>	0.17	良好	良好	良好
実施例 6	100 J/m <sup>2</sup>	0.19	良好	良好	良好
実施例 7	110 J/m <sup>2</sup>	0.20	良好	良好	良好
実施例 8	100 J/m <sup>2</sup>	0.20	良好	良好	良好
実施例 9	100 J/m <sup>2</sup>	0.20	良好	良好	良好
実施例 10	110 J/m <sup>2</sup>	0.20	良好	良好	良好
実施例 11	90 J/m <sup>2</sup>	0.20	良好	良好	良好
実施例 12	80 J/m <sup>2</sup>	0.20	良好	良好	良好
実施例 13	100 J/m <sup>2</sup>	0.20	良好	良好	良好
実施例 14	110 J/m <sup>2</sup>	0.18	良好	良好	良好
実施例 15	120 J/m <sup>2</sup>	0.20	良好	良好	良好
実施例 16	90 J/m <sup>2</sup>	0.18	良好	良好	良好
実施例 17	100 J/m <sup>2</sup>	0.19	良好	良好	良好
実施例 18	50 J/m <sup>2</sup>	0.17	良好	良好	良好
実施例 19	2×10 <sup>-2</sup> C/m <sup>2</sup>	0.17	良好	良好	良好
実施例 20	3×10 <sup>-2</sup> C/m <sup>2</sup>	0.17	良好	良好	良好
実施例 21	3×10 <sup>-2</sup> C/m <sup>2</sup>	0.18	良好	良好	良好
比較例 1	340 J/m <sup>2</sup>	0.22	良好	良好	良好
比較例 2	100 J/m <sup>2</sup>	0.22	不良	良好	良好

【 0 1 5 3 】

## 【発明の効果】

本発明のカルバゾール誘導体（１）は、非昇華性であり、活性放射線、例えば Kr Fエキシマレーザー（波長 248 nm）、Ar Fエキシマレーザー（波長 1

93 nm)あるいはF<sub>2</sub>エキシマレーザー(波長157 nm)に代表される遠紫外線に感応する化学増幅型レジストにおける増感成分として極めて有用である。

本発明のカルバゾール誘導体(1)を含有する化学増幅性感放射線性樹脂組成物は、解像度、パターン形状等のレジストとしての基本性能を損なうことなく、特に高感度であり、またPED安定性等の環境耐性および組成物としての保存安定性にも優れた化学増幅型レジストとして好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

合成例2で得たカルバゾール誘導体(1)のIR吸収スペクトルを示す図である。

【図2】

合成例2で得たカルバゾール誘導体(1)の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを示す図である。

【図3】

合成例2で得たカルバゾール誘導体(1)のUV吸収スペクトルを示す図である。

【書類名】図面

【図1】

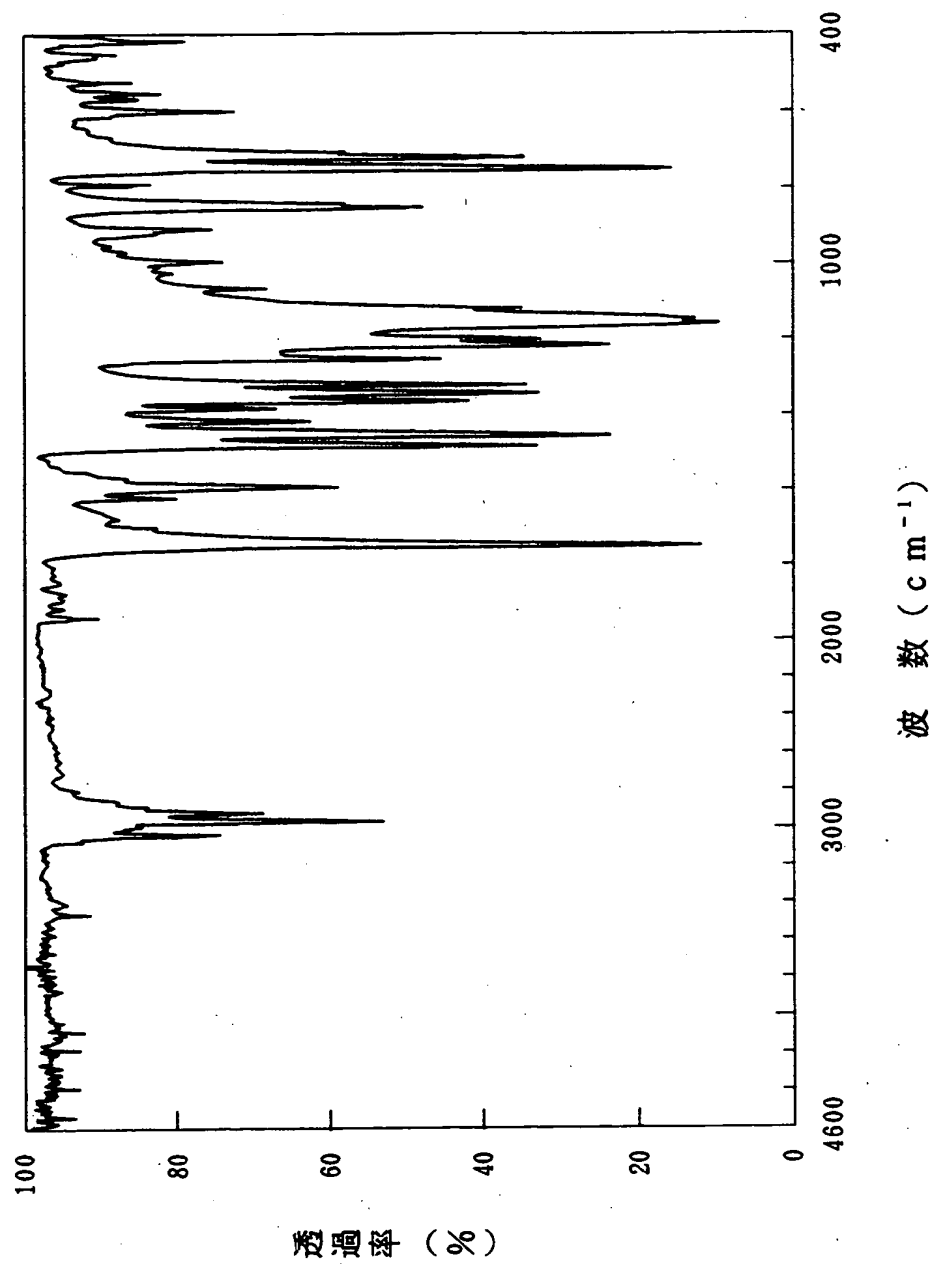
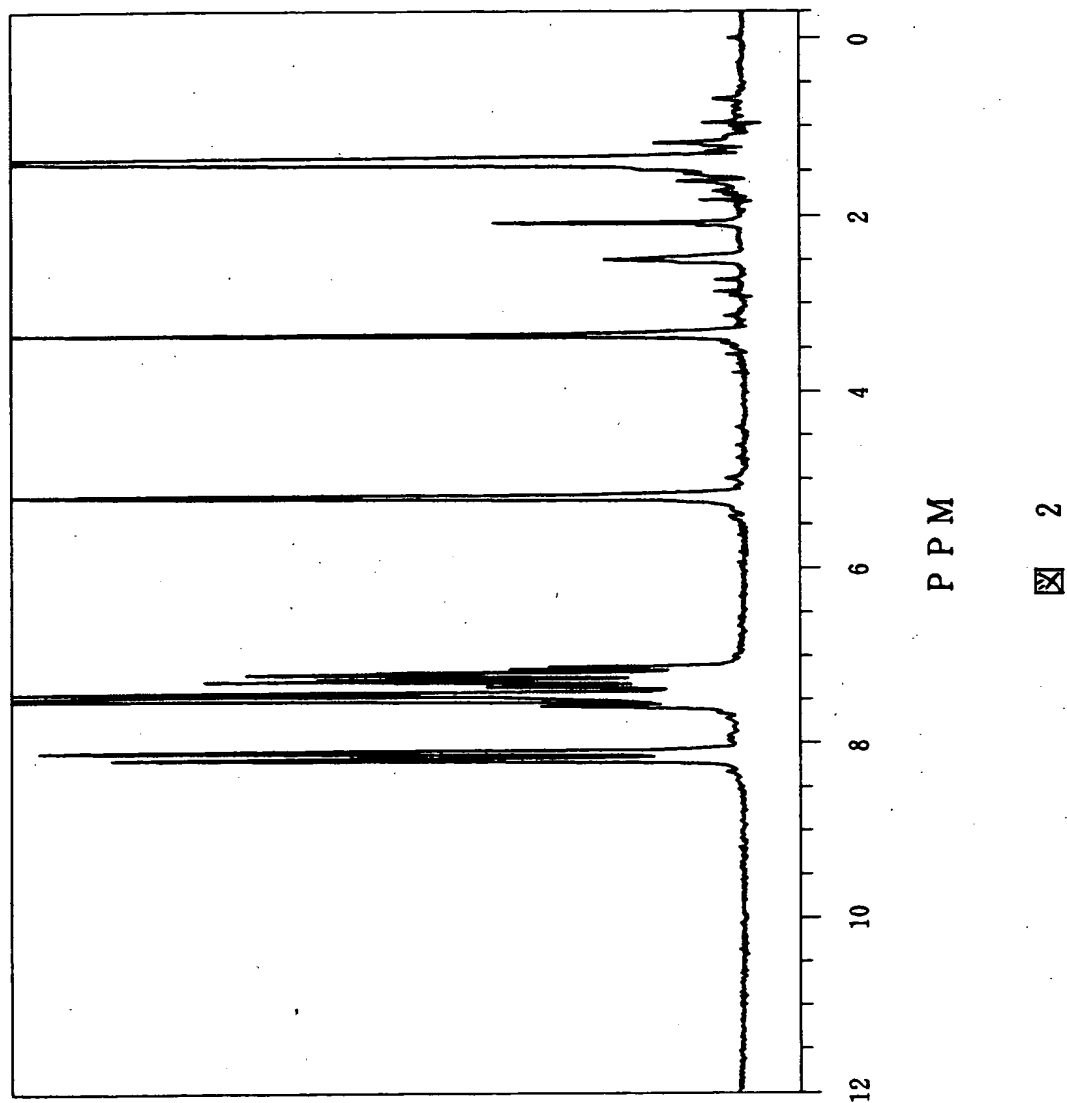


図 1

【図 2】



【図3】

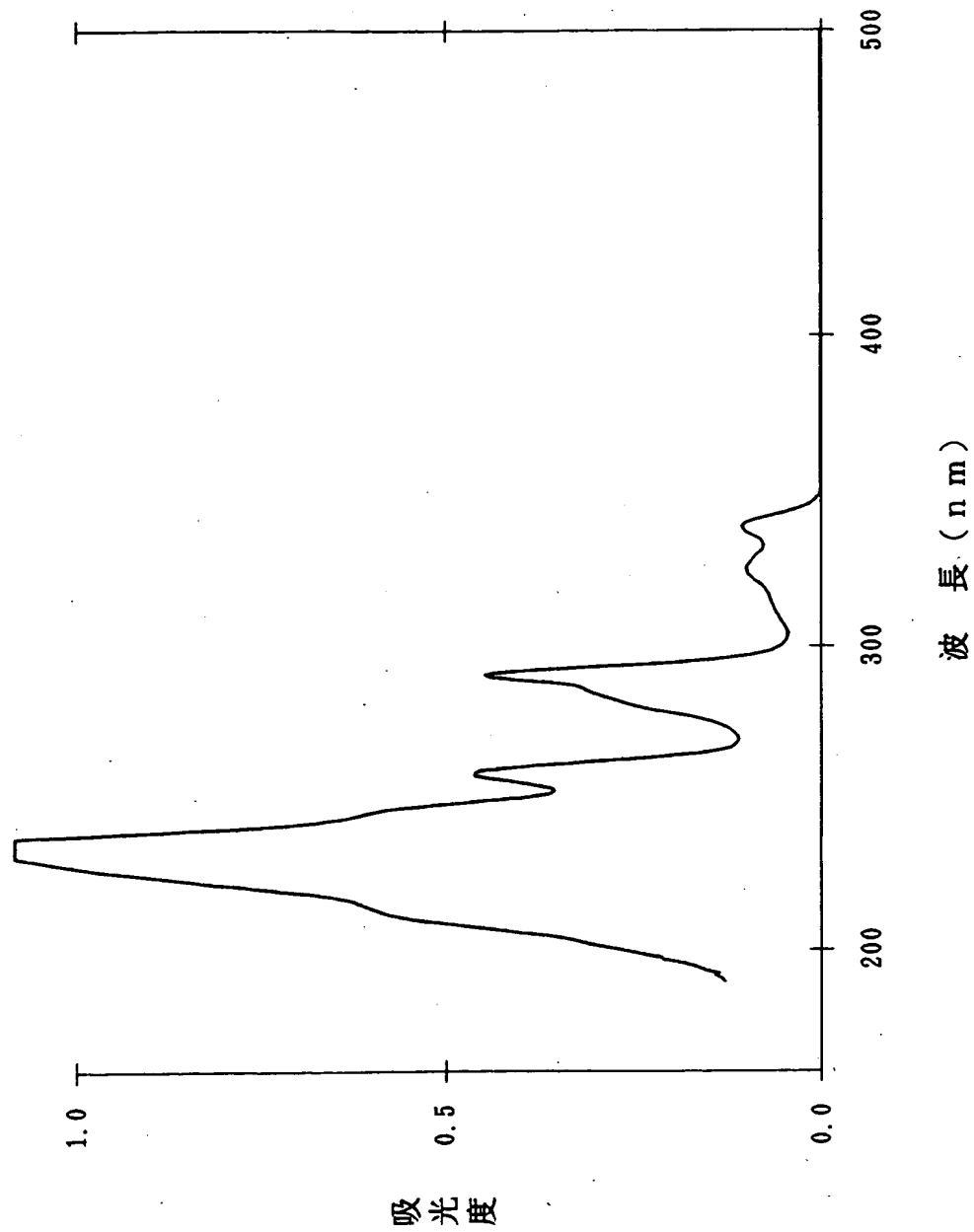


図 3

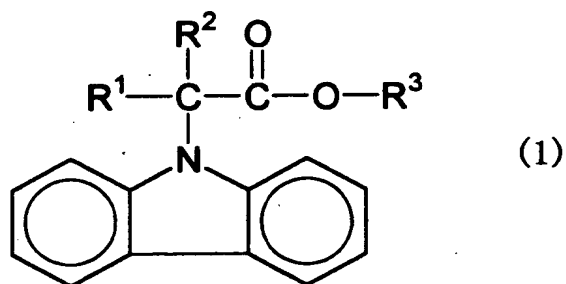
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 化学増幅型レジストに対する増感成分として極めて有用な新規カルバゾール誘導体、および該カルバゾール誘導体を含む、解像度、パターン形状、PED安定性等のレジストとしての基本性能を損なうことなく、特に高感度である感放射線性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 カルバゾール誘導体は、下記一般式(1)で表される。

【化1】



〔一般式(1)において、 $R^1$  および  $R^2$  は水素原子または1価の有機基を示すか、あるいは  $R^1$  と  $R^2$  が相互に連結して3～8員環の炭素環構造または3～8員環の複素環構造を有する2価の有機基を形成しており、 $R^3$  は水素原子または1価の有機基を示す。〕

化学増幅性感放射線性樹脂組成物は、該カルバゾール誘導体を含むことを特徴とする。

【選択図】 なし

【書類名】 手続補正書

【提出日】 平成13年 5月16日

【あて先】 特許庁長官 殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2001- 61922

【補正をする者】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代表者】 松本 栄一

【代理人】

【識別番号】 100100985

【弁理士】

【氏名又は名称】 福沢 俊明

【電話番号】 03-5570-2185

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 発明者

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号

ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 永井 智樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号

ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 沼田 淳

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号



ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 楠本 士朗

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号

ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 小林 英一

【その他】 本件特許願に記載しました発明者のうち、楠本 士郎は  
「楠本 士朗」の誤記でありましたので、ここに補正致  
します。

【プルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-061922
受付番号	50100704251
書類名	手続補正書
担当官	寺内 文男 7068
作成日	平成13年 5月21日

<認定情報・付加情報>

【補正をする者】

【識別番号】 000004178

【住所又は居所】 東京都中央区築地2丁目11番24号

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100100985

【住所又は居所】 東京都港区赤坂二丁目17番54号 インターナ

ショナルプラザ赤坂201 福沢特許事務所

【氏名又は名称】 福沢 俊明

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004178]

1. 変更年月日 1997年12月10日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都中央区築地2丁目11番24号  
氏 名 ジェイエスアール株式会社

**PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT**



This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application: March 6, 2001  
Application Number: 061922/2001  
Applicant(s): JSR Corporation

March 12, 2002

Commissioner, Patent Office  
Kozo OIKAWA

Certificate No. 2002-3015923

061922/2001

[Document Name] APPLICATION FOR PATENT  
[Preference Number] SRRR9250  
[Filing Date] March 6, 2001  
[Submitted to] Commissioner, Patent Office  
[International Patent Classification] C07D209/82  
G03F 7/004  
[Inventor]  
[Address] c/o JSR Corporation  
2-11-24, Tsukiji, Chuo-ku, Tokyo  
[Name] Tomoki NAGAI  
[Inventor]  
[Address] c/o JSR Corporation  
2-11-24, Tsukiji, Chuo-ku, Tokyo  
[Name] Jun NUMATA  
[Inventor]  
[Address] c/o JSR Corporation  
2-11-24, Tsukiji, Chuo-ku, Tokyo  
[Name] Shirou KUSUMOTO  
[Inventor]  
[Address] c/o JSR Corporation  
2-11-24, Tsukiji, Chuo-ku, Tokyo  
[Name] Eiichi KOBAYASHI  
[Applicant for Patent]  
[Identification No.] 000004178  
[Name] JSR Corporation  
[Representative] Eiichi MATSUMOTO  
[Agent]

Certificate No. 2002-3015923

061922/2001

[Identification No.] 100100985

[Patent Attorney]

[Name] Toshiaki FUKUZAWA

[Telephone No.] 03-5570-2185

[Designation of Fees]

[Advanced Payment Registration Number] 044428

[Amount Paid] 21,000 Yen

[List of Appended Documents]

[Document Name] Specification 1

[Document Name] Drawing 1

[Document Name] Abstract 1

[General Power of Attorney No.] 9116687

[Proof Requirement] Requested

Certificate No. 2002-3015923

HISTORICAL INFORMATION ON APPLICANT

Identification No.

[000004178]

1. Date of Alteration

December 10, 1997

[Reason for Alteration]

Alteration of Name

Address:

2-11-24, Tsukiji, Chuo-ku, Tokyo

Name:

JSR Corporation